THERMODYNAMICS ENRICO FERMI

フェルミ 熱力学

エンリコ フェルミ 著／加藤正昭 訳

SSD 三省堂

THERMODYNAMICS ENRICO FERMI

フェルミ熱力学

エンリコ フェルミ 著／加藤正昭 訳

三省堂

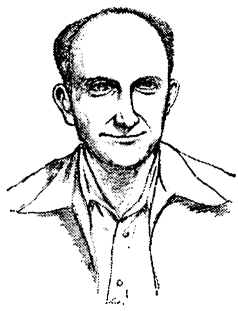
THERMODYNAMICS

ENRICO FERMI

Prentice-Hall Company

1937

まえがき



この本は，著者がニューヨークのコロンビア大学で1936年の夏学期に行なった講義をもとにして，できたものである．

本書は純粋な熱力学のみに基づいており，初等的な説明で一貫している．ただ，読者が温度測定および熱量測定の基礎的な事柄には慣れているものと仮定した．またところどころに，熱力学の統計的解釈を短く引用してある．

この本を書く助けとして著者の講義のノートを用いたが，このノートはコロンビア大学のロイドモッツ博士によるものである．博士にはまた最終原稿を批判的に校読していただいた，博士のすぐれた協力に感謝する次第である．

E．フェルミ

5- Adiabatic transformation 5-a

Definition

$$dQ = dU + p\,dV = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial T}\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right) dV = 0 \qquad \text{Variables } V, T$$

For ideal gas

$$c_v\,dT + \frac{RT}{V}\,dV = 0$$

$$\ln T + \frac{R}{c_v}\ln V = \text{constant} \qquad \frac{R}{c_v} = \gamma - 1$$

$$T V^{\gamma-1} = \text{constant}$$

or

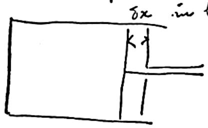
$$p V^{\gamma} = \text{constant}$$

or

$$T \sim p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Kinetic interpretation

δx in long time T $\qquad S\,\delta x = \delta V$



$$\frac{n\,v \sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta\, S\,T}{2} = \text{no of "}\vartheta\text{" collisions}$$

$$\frac{m}{2} \times \left(4\,\frac{\delta x}{T}\,v\cos\vartheta\right) = \text{loss of kin. en per collision}$$

Total loss of kin. energy $= n\,S\,\delta x\,\frac{mv^2}{2}\,2\int_0^{\pi/2} \sin\vartheta\cos^2\vartheta\,d\vartheta = \frac{2}{3}\,\delta V\,n\,\frac{mv^2}{2}$

$$-\frac{\delta E_{kin}}{E_{kin}} = \frac{2}{3}\,\frac{\delta V}{V}\,; \quad E_{kin} \sim V^{-\frac{2}{3}} \qquad = \frac{2}{3}\,\frac{\delta V}{V} \times \text{kin energy} \longrightarrow \quad T \sim V^{-\frac{2}{3}}$$

フェルミの筆跡

—*Notes on Thermodynamics and Statistics* p 5–a より—

目　次

序　　論

熱力学は，熱の機械的仕事への変換，およびその逆の，機械的仕事の熱への変換をおもに取り扱う．

熱はエネルギーの一つの形態であり，他の形のエネルギーに変えうるものであるが，このことを物理学者が認識したのは，比較的近年になってからである．昔の科学者は，熱を総量が不変なある種の流体と考え，物体の加熱などの過程は，この流体が物体から物体へ移ることによって起こるものと単純に解釈していた．この熱流体説に基づいて，1824 年にカルノーは，熱を仕事に変換する際の限界（すなわち本質的には今日熱力学第二法則とよばれているもの）について，比較的明解な理解に達しえたのである．これは注目に値することであろう（第 III 章参照）．

そのわずか 18 年後の 1842 年に，R. J. マイヤーは熱と機械的仕事の等価性を発見し，エネルギー保存の原理（熱力学第一法則）を初めて唱えた．

今日では，熱と力学的エネルギーの等価性の本当の基礎は，(分子)運動論的説明に求めるべきことがわかっている．この説明では，すべての熱現象は原子や分子の無秩序な運動に帰着される．この見地からは，熱の研究は力学の特殊な分野であると考えねばならない．もっとも，力学といっても，その対象が莫大な数の粒子(原子または分子)の集合であるため，状態や運動の詳細な記述は重要性を失ってしまい，多数の粒子の平均的性質のみが考察されるのである．力学のこの分野は**統計力学**とよばれ，おもにマックスウェル，ボルツマン，ギブスの仕事を通して発展し，熱力学の基礎法則についてきわめて満足できる理解をもたらした．

しかし純粋な熱力学の行き方はこれとは異なる．ここでは基礎法則は経験的根拠に基づく原理として仮定され，この原理から，現象の(分子)運動論的機構には立ち入らずに，いろいろな結論が引き出される．統計力学的考察においては簡単化のための仮定がしばしば行なわれるが，熱力学の行き方はこのような仮定にはほとんど依存しない．これが熱力学の長所である．したがって熱力学の結果は一般にきわめて正確である．

他方，結果だけは得たが，物事が本当はどう起きているのかはわからない，というのでは満足できないこともある．そのため，熱力学的結果を少なくともあらい運動論的説明で補っておくのが，いろいろな面で便利であることが多い．

熱力学第一法則および第二法則は，その統計的基礎を古典力学にもっている．近年ネルンストは第三法則を加えたが，その統計的解釈は量子力学の概念によってのみ可能である．本書の最後の章は，第三法則の諸結果を扱っている．

第I章

熱力学的な系

1. 系の状態および過程

力学では，与えられた時刻における系の状態は，その系の各質点の位置と速度が与えられれば完全に指定される．N 個の質点から成る系の場合には，$6N$ 個の変数の知識が必要である．

熱力学では，系の状態として，これとは異なるずっと簡単な概念を導入する．実際，熱力学で扱う系はどれも非常に多数の質点(原子または分子)を含み，$6N$ 個の変数を指定しようとしても現実には不可能であるから，**状態**の力学的定義を使うとしたら大変不便であろう．その上その必要もない．なぜなら，熱力学で扱う量は系の平均的諸性質であり，各質点の運動についてくわしく知ることは重要ではないからである．

熱力学的概念としての系の状態について説明するため，最初に二，三の簡単な例を検討しよう．

化学的に一種類の一様な流体から成る系

この系については，温度 t，体積 V，圧力 p の測定ができる．温度は，温度計を系に接触させ，熱平衡が始まるのに十分な時間をかければ測定で

きる．周知のように，ある特定の温度計（たとえば水銀温度計）で定義された温度は，温度計に用いてある物質の固有の性質に依存している．当分の間すべての温度測定において，（これらの温度が互いに比較できるように）同種類の温度計を用いることに決めよう．

系の幾何学的性質を特徴づけるものとしては，系の体積のほかに形もある．しかし，大部分の熱力学的性質は形にはほとんどよらず，そのため，幾何学的データとして体積だけを与えるのがふつうである．表面も考慮に入れなければならないのは，表面積の体積に対する比が非常に大きいとき（たとえば微粒子状の物質）だけである．

系に含まれた一定量の物質に対しては，温度，体積，圧力は独立な量ではなく，ある関係で結ばれている．これを一般形

$$f(p, V, t) = 0 \qquad (1)$$

で表わし，**状態方程式**とよぶ．その形はその物質に固有の性質に依存している．上の関係式の三変数のうち任意の一つは――式(1)をその変数について解くことにより――ほかの二変数の関数として表わすことができる．したがって系の状態は，三つの量 p, V, t のうちの任意の二つによって完全に定まる．

直交座標系により，この二つの量をグラフで表わすのが便利なことが多い．たとえば (V, p) 表示を用い，V を横軸に，p を縦軸にとる．こうして，(V, p) 面上の一つの点は系の一つの状態を定義する．等しい温度をもつ諸状態を表わす点は，一つの曲線（**等温線**とよぶ）の上にある．

化学的に一種類の一様な固体から成る系

この場合には，系の状態を定義するのに，温度 t と体積 V のほかに，方向ごとに異なる圧力を導入することもできる．しかしほとんどの場合には，固体が等方的な圧力のもとにあるという仮定をおく．したがって，流体の場合と同様に，圧力として一つの値のみを考えればよい．

数種類の化学的成分の一様な混合物から成る系

この場合には，系の状態を定義する変数には，温度・体積・圧力のほかに，混合物を構成する各化学的成分の濃度がある．

一様でない系

一様（均質）でない系の状態を定義するには，系をいくつかの一様な部分に分割できなければならない．部分の個数は有限個のこともあり，無限個のこともある．後者の可能性は熱力学ではめったに考えないが，系の性質が点から点へ連続的に変わるようなときに起こる．系の状態は，各一様部分ごとに，質量，化学的成分，集合状態，圧力，体積，温度を与えることによって定義される．

明らかに，これらの変数の全部が独立ではない．たとえば各（一様）部分の中に存在するある化学元素の量をみれば，その和は一定で，系に存在するその元素の総量に等しくなければならない．さらに，与えられた質量および化学的組成をもつ一様部分では，体積，圧力，温度が状態方程式で結ばれている．

動いている部分を含む系

熱力学で扱われるほとんどすべての系では，系の各部分は互いに静止しているか，あるいは動いていても非常にゆっくりで，その運動エネルギーは無視できるものと仮定される．そうでない場合には，系の状態を完全に定義するには，系の各部分の速度をも指定しなければならない．

いままで述べたことから明らかなように，熱力学的状態の知識だけでは，力学的状態を決めるにはまったく不十分である．一様な流体の，与えられた体積と温度をもつ（圧力は状態方程式から決まる）熱力学的状態をみれば，これに対応して無限個の分子運動状態が存在することがわかる．時間がたつにつれて，系は（与えられた熱力学的状態に対応する）これらすべての力学的状態を順にたどっていく．この見地からは，一つの熱力学的状

態は，分子運動の結果系が急速に通過していく力学的状態全部の集合である，といえよう．状態のこの定義はかなり抽象的であり，完全に一意的ではない．そこで今後われわれは，個々の場合について状態変数が何であるかを明示することにしよう．

系の熱力学的状態の中でとくに重要なものは**平衡状態**である．この状態は，外部条件が変わらない限り変化しないという性質をもっている．たとえば体積一定の容器にはいっている気体の場合には，圧力がいたるところで一定の値をもちかつ温度が外界の温度に等しいならば，この気体は平衡にある．

今後は頻繁に系の**過程**を考えることになるが[†]，これは，始めの状態から連続的な一連の中間状態を通って終りの状態までいく，系の変換である．系の状態が (V, p) 図上に表わされる場合には，このような過程は，始めと終りの状態を表わす二点を結ぶ一つの曲線で表わされる[††]．

過程の途中系がつぎつぎに通っていく状態が平衡状態から無限小しか異なっていない場合，その過程は**可逆**であるという．それゆえある可逆過程が結びうる始めと終りの状態は平衡状態に限られている．実際には，外部条件を非常にゆっくりと変化させることにより，可逆過程を実現することができる．外部条件の変化は，変化した条件に系がゆるやかに順応しうる程度に，ゆっくりと行なうのである．たとえば気体の可逆膨張を行なうには，可動ピストンをもつシリンダーに気体を入れ，ピストンを外向きに非常にゆっくり動かせばよい．もしピストンを急速に動かせば，膨張する気体

---

† ここで過程と訳したのは，原著では transformation である．直訳すれば変換あるいは変化であろう．しかし，熱力学の術語としては変換ということばは使われておらず，また変化はあまりにも一般的で，variation や change の訳語とまぎらわしい．そこでここでは意訳して process の訳語である過程を用いることにした．ふつうの英語の書物では transformation のかわりに process を使っているからである（訳注）．

†† 厳密にいえば，(V, p) 図上の曲線で表わされるのは可逆過程のみである（訳注）．

の中に流れが起こり，中間状態はもはや平衡状態ではなくなってしまう．

系を始めの状態 A から終りの状態 B まで可逆的に変換させたとすれば，つぎに逆過程により，同じ一連の中間状態を逆向きにたどって系を B から A へ戻すこともできる．それには，もとの過程のときとは反対の向きに，外界の条件を非常にゆっくり変えてやればよい．たとえば上で論じた気体の場合には，ピストンを内向きに非常にゆっくり動かせば，気体をもとの体積まで圧縮し，始めの状態に戻すことができる．圧縮は可逆的に起こり，気体は膨張のときと同じ中間状態を通過する．

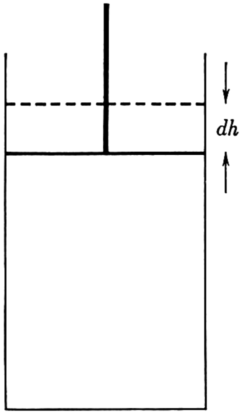


図　1

ある過程の間に，系は外部に対し正または負の**仕事**をなしうる；すなわち，系が外界に仕事をし，あるいは外界が系に仕事をする．この例として，シリンダーに入れた物体を考える．このシリンダーは，一端に面積 S の可動ピストンを備えている（図 1）．p を物体のシリンダー壁に対する圧力とすれば，pS は物体がピストンにおよぼす力である．ピストンを無限小距離 dh だけ動かすと，変位と力が平行であるため，無限小の仕事

$$dL = pSdh \tag{2}$$

が行なわれる．ところで Sdh は系の体積の増加 dV に等しい．そこで

$$dL = pdV \tag{3}$$

と書くことができる．[1)(6ページ)]

有限の過程に対しては，系が行なう仕事は式 (3) を積分すれば得られる：

$$L = \int_A^B pdV \tag{4}$$

ここで積分は過程全体について行なう．

系の状態が (V, p) 図上に表わされるときには，過程の間になされた仕事は簡単な幾何学的表現をもっている．点 A で示された始めの状態から点 B で示された終りの状態までいく一つの過程を考えよう(図 3)．この過程は A と B を結ぶ一つの曲線で表わされるが，その形は考えている過程の型によって変わる．この過程の間になされる仕事は，積分

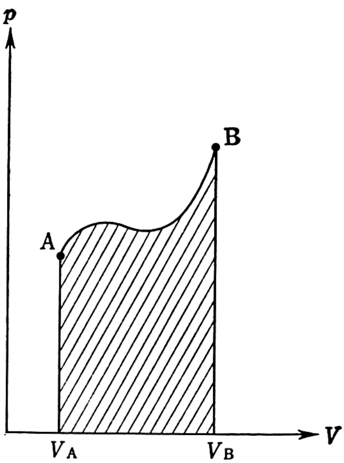


図　3

$$L=\int_{V_A}^{V_B} p\,dV \qquad (5)$$

で与えられる．V_A, V_B は状態 A, B に対応した体積である．この積分，したがってなされた仕事は，図の中の影をつけた面積により幾何学的に表わされる．

1) 容器の形がどんなものであっても，(3) が一般的に成り立つことは明らかである．一様な圧力 p のもとで，不規則な形の容器 A に囲まれた物体を考える (図 2)．いま，この容器の壁が始めの位置 A から終りの位置 B まで動き，内部の物体に膨張を許すような系の無限小過程を考える．$d\sigma$ を容器の表面要素とし，dn をこの要素が容器表面の法線方向に行なう変位とする．容器が位置 A から位置 B まで変位する間に圧力が表面要素 $d\sigma$ に行なう仕事は，明らかに $p\,d\sigma\,dn$ である．無限小過程の間になされる仕事の総量は，上の形を容器の表面 σ の上で積分して (p は一定であるから)

$$dL=p\int d\sigma\,dn$$

と得られる．図からわかるように，容器の体積の変化 dV は，表面積分

$$dV=\int d\sigma\,dn$$

で与えられる．この二つの式をくらべ，(3)を得る．

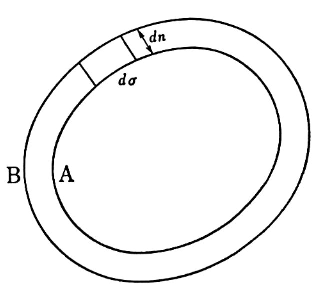


図　2

とくに重要な過程は，始めと終りの状態が同一であるような過程である．これを **循環過程** あるいは **サイクル** とよぶ．したがって，サイクルとは系が始めの状態に戻るような過程である．系の状態を (V, p) 図上に表わしうる場合には，サイクルはこの図の上で曲線 ABCD (図 4)のような閉曲線で表わされる．

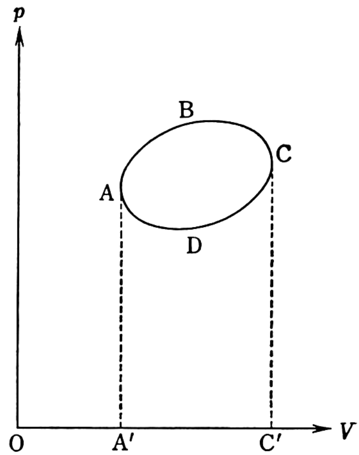


図 4

循環過程の間に系が行なう仕事 L は，幾何学的には，サイクルを表わす曲線が囲む面積で与えられる．A と C をそれぞれサイクルで最小および最大の横座標をもつ点とし，その V 軸上への射影を A′, C′ とする．この過程のうち ABC 部分で行なわれる仕事は正で，面積 ABCC′A′A に等しい．過程の残りの部分 CDA でなされる仕事は負で，その大きさは面積 CC′A′ADC に等しい．なされる正の仕事の総量はこの二つの面積の差に等しく，したがってサイクルが囲む面積に等しい．

ここで注意をしておくが，なされた仕事の総量が正であるのは，サイクルを時計回りに行なったからである．同じサイクルを反時計回りに行なえば，仕事は前同様サイクルが囲む面積で与えられるが，符号は負になる．

ある過程でその間に系が外部に対し仕事をしないものを，**等積過程** とよぶ．過程の無限小要素の間になされる仕事 dL が式 (3) により pdV で与えられるものと仮定すれば，等積過程に対しては $dV=0$ となり，積分すれば $V=$一定 となる．こうしてこの場合には等積過程は体積一定の過程である．これが等積という名前を正当化している．しかし等積過程の概念はもっと一般的なものであり，仕事 dL が式 (3) では与えられない場

合でも，その過程に $dL=0$ を要求するものであることに注意すべきである.[†]

ある過程で，その間に系の圧力あるいは温度が一定に保たれるものを，それぞれ**等圧過程**および**等温過程**とよぶ.

2. 理想気体(完全気体)

温度 t，圧力 p で体積 V を占める一定量の気体の状態方程式は，近似的に，非常に簡単な解析的法則で表現できる．気体の状態方程式を最も簡単な形で得るため，これまで使ってきた経験的温度目盛 t から新しい温度目盛 T に移ることにしよう.

しばらくは，T を気体温度計が示す温度として定義しておく．この気体温度計では，温度計物質の気体は非常に低い一定の圧力に保たれているものとする．T は，この気体が占める体積に比例するようにとる．周知のように，上の条件のもとでは，異なる気体温度計の読みは温度計物質としての気体の性質にはほとんどよらない.(ただし，この気体が凝縮からは十分離れているものとして.）そして後で知るように（第 9 節)，一般的な熱力学的考察により，この同じ温度目盛 T を気体の特別の性質とはまったく無関係に定義することも可能なのである．温度 T は**絶対温度**とよばれる．その単位は，通常，1 気圧における水の沸点と氷点の温度の差が 100 に等しいように選ばれる．その結果，周知のように，水の氷点は絶対温度 273.1 に対応する.

分子量 M の気体 m グラムから成る系の状態方程式は，近似的に

$$pV=\frac{m}{M}RT \tag{6}$$

† 現在では，等積 (isochore) 過程という言葉は，もっぱら文字通りの意味，すなわち，体積一定の過程という意味で使われるようである（訳注).

で与えられる．R は普遍定数である（すなわちすべての気体に対し同じ値 $R=8.314\times10^7$ erg/deg, あるいは $R=1.986$ cal/deg をもつ（第3節参照)). 式 (6) は **理想気体**（または **完全気体**）の状態方程式とよばれる；これにはボイル，ゲイ=リュサック，アボガドロの法則が含まれている．

実在の気体は，式 (6) に厳密にはしたがわない．式 (6) に厳密にしたがう理想的な物質を，理想気体または完全気体とよぶ．

1 グラム分子（1 モル）の気体（すなわち分子量と数値的に等しいグラム数の気体）に対しては $m=M$ であり，(6) は

$$pV=RT \tag{7}$$

となる．式 (6) または (7) から，気体の密度 ρ が圧力と温度によってつぎのように得られる：

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{Mp}{RT} \tag{8}$$

理想気体の等温過程（温度一定の過程）に対しては

$$pV=\text{constant}$$

が成り立つ．したがって (V,p) 図上では，理想気体の等温過程は V 軸および p 軸を漸近線とする直角双曲線で表わされる．

気体が始めの体積 V_1 から終りの体積 V_2 まで等温膨張をするとき，この間に気体が行なう仕事は簡単に計算できる．

式 (5) と (6) を用いて

$$\begin{aligned} L=\int_{V_1}^{V_2}p\,dV&=\frac{m}{M}RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}\\ &=\frac{m}{M}RT\log\frac{V_2}{V_1}\\ &=\frac{m}{M}RT\log\frac{p_1}{p_2} \end{aligned} \tag{9}$$

と与えられる．p_1 および p_2 は，それぞれ始めと終りの圧力である．1 モ

ルの気体については

$$L = RT\log\frac{V_2}{V_1} = RT\log\frac{p_1}{p_2} \tag{10}$$

である．

数種類の気体の混合物は，化学的に純粋な気体の場合とよく似た法則によって支配される．混合気体のある成分の**分圧**とは，混合気体が占めている体積をこの成分だけが単独で（混合気体と同じ温度において）満たしたとき，この成分がおよぼすはずの圧力をいう．ここで，混合気体に対するドルトンの法則をつぎの形に述べることができる：

混合気体がおよぼす圧力は，混合気体の各成分の分圧の和に等しい．

実在の気体はこの法則に近似的にしかしたがわないが，理想気体に対してはこの法則は厳密に成り立つものと仮定する．

問題

1.　始めの体積 3.12 l から終りの体積 4.01 l まで圧力 2.34 気圧のもとで膨張する物体がなす仕事を計算せよ．

2.　温度 18°C において 1 m^3 の容器中にある 30 g の水素の圧力を計算せよ．

3.　温度 0°C における窒素の密度および比容を計算せよ．

4.　20°C において圧力が 1 気圧から 0.3 気圧になるまで等温的に膨張する 10 g の酸素がなす仕事を計算せよ．

第II章

熱力学第一法則

3. 熱力学第一法則の表現

熱力学第一法則は，本質的には，熱力学的な系に対してエネルギー保存の原理を述べたものである．その意味では，“ある過程における系のエネルギー変化は，系が外界から受けとるエネルギーに等しい”といういい方で表わされるだろう．しかし，このいい方に正確な意味を与えるためには，“系のエネルギー”および“ある過程の間に系が外界から受けとるエネルギー”という言葉の定義が必要である．

純粋に力学的な保存系では，エネルギーはポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの和に等しく，したがって系の力学的状態の関数である；というのは，系の力学的状態を知ることは，系に含まれるすべての質点の位置と速度を知ることと同等だからである．もし，外力が系にはたらいていなければ，エネルギーは一定に保たれる．それゆえ，ある孤立系が A, B という二つの状態を順に経るとして，U_{A}, U_{B} をそれぞれのエネルギーとすれば，

$$U_{\mathrm{A}}=U_{\mathrm{B}}$$

である．

外力が系にはたらくときは，U_A が U_B に等しい必要はなくなる．始めの状態 A から終りの状態 B までの過程の間に外力が行なう仕事を $-L$ とすれば（系が行なう仕事が $+L$），力学的なエネルギー保存の原理はつぎの形をとる：

$$U_B - U_A = -L \tag{11}$$

この式からつぎのことがわかる：過程の間に行なわれた仕事 L は過程の両端の状態 A, B にのみ依存し，過程が A から B まで行なわれる特定の道すじには依存しない．

さてわれわれは，この力学系の質点間の相互作用を与える法則を知らないものと仮定しよう．そのときは，系がある力学的状態にあることを知っても，そのエネルギーを計算することは不可能である．にもかかわらず式 (11) を利用すれば，この系のエネルギーに対しつぎのような経験的定義を得ることができるのである．

この系の任意に選んだ状態 O を考え，定義によりそのエネルギーをゼロとおく：

$$U_O = 0 \tag{12}$$

今後この状態を系の **基準状態** とよぶことにしよう．つぎに，あるほかの状態 A を考える．適当な外力を系に加えれば，系を基準状態（そこに始め系があったと仮定する）から状態 A に変換させることができる．L_A をこの過程の間に系がなす仕事とする．（前と同様に $-L_A$ が外力が系に行なう仕事である．）この過程に式 (11) を適用し，(12) を思い出せば

$$U_A = -L_A \tag{13}$$

を得る．この式を，状態 A にある系のエネルギー U_A の経験的定義として用いることができる．

定義 (13) が意味をもつためには，仕事 L_A が状態 O および A にの

み依存し，過程が O から A まで行なわれる特定の道すじには依存しないことが必要である．この性質が (11) から出ることは既に注意した．もしこの性質が成り立たないことが実験的にわかったとすれば，それはエネルギーがわれわれの系では保存しないか，あるいは，エネルギー移行の仕方について機械的仕事以外のものを考慮に入れなければならないかのどちらかを意味している．

しばらくの間，われわれの力学系が任意の過程の間になす仕事は過程の始めと終りの状態にのみ依存し，したがって (13) をエネルギーの定義として用いうるものと仮定しよう．

式 (13) から式 (11) はつぎのようにして直ちに得られる：任意の二状態 A, B 間の過程は，常に，まず A から基準状態 O へ変換し，つぎに O から B へ変換するという二つの連続した過程として行ないうる．この二つの過程で系は仕事 $-L_{\mathrm{A}}$ および $+L_{\mathrm{B}}$ を行なうので，A から B までの過程の間になされる仕事の総量は（過程が行なわれる特定の道すじには無関係に），

$$L=-L_{\mathrm{A}}+L_{\mathrm{B}}$$

である．

そこで，式 (13) およびこれと対応する式

$$U_{\mathrm{B}}=-L_{\mathrm{B}}$$

から

$$U_{\mathrm{B}}-U_{\mathrm{A}}=-L$$

を得るが，これは式 (11) にほかならない．

最後に，エネルギーの定義 (13) はまったく一意的ではないことに注意する．というのは，この定義は基準状態 O の特定の選び方に依存するからである．もし O のかわりに別の基準状態 O′ を選んだならば，状態 A のエネルギーとして別の値 U_{A}' を得ることになる．しかし U_{A} と U_{A}' は

付加定数の差しかないことが容易にわかる．実際，O′ から A までの過程は二つの過程，すなわち O′ から O までと O から A までの過程の和に等しいとおくことができる．そこで系が O′ から A まで移るとき系がする仕事 L'_{A} は

$$L'_{\mathrm{A}}=L_{\mathrm{O'O}}+L_{\mathrm{A}}$$

に等しい．$L_{\mathrm{O'O}}$ は系が O′ から O までいくとき行なう仕事である．ところで

$$U_{\mathrm{A}}=-L_{\mathrm{A}}$$
$$U'_{\mathrm{A}}=-L'_{\mathrm{A}}$$

であるから，

$$U_{\mathrm{A}}-U'_{\mathrm{A}}=L_{\mathrm{O'O}}$$

これは，二つの定義に基づくエネルギーの値の差が，定数 $L_{\mathrm{O'O}}$ だけであることを示している．エネルギーの定義にあらわれるこの不定な付加定数は，周知のように，エネルギーという概念の本質的な一特徴である．しかし，実際上はエネルギーの差のみが考慮されるので，付加定数は最後の結果にははいってこない．

上に述べたエネルギーの経験的定義にとって，その基礎になっている唯一の仮定は，任意の過程の間に系が行なう仕事の総量が，過程の始めと終りの状態にしか依存しないということである．既に注意したように，もしこの仮定が実験と矛盾し，それでもなおエネルギー保存の原理は捨てたくないならば，エネルギーが系と外界の間で交換される方法として，機械的仕事のほかに他の方法も存在することを認めねばならない．

例として，ある量の水から成る系をとろう．大気圧におけるこの系の二つの状態 A, B を考える．この二状態における系の温度を t_{A}, t_{B} とし，$t_{\mathrm{A}}<t_{\mathrm{B}}$ としよう．この系を，A から B まで二つの異なる道を通ってもっていくことができる．

第一の道: この水を火にかけて熱し，温度を始めの値 t_A から終りの値 t_B まで上げる．この過程の間に系が行なう仕事は，実質上ゼロである．もし温度変化とともに水の体積が変化しなければ，この仕事は厳密にゼロである．しかし実際には水の体積は過程の間にわずかに変わり，したがって少量の仕事がなされる (式 (3) を参照)．以下の考察ではこの少量の仕事は無視しよう．

第二の道: 摩擦によって水を熱し，温度を t_A から t_B まで上げる．それには，中心軸に羽根を何枚かとりつけた小さな装置を水に浸し，羽根を回転させて水をかきまわす．羽根が回転を続けている間，水の温度がだんだん増していくのが認められる．ところで水は羽根の運動に抵抗を与えるので，終りの温度 t_B に達するまで羽根の運動を続けさせるためには，われわれが機械的仕事を行なわねばならない．このように，羽根は水に対しかなりの量の正の仕事を行なうが，それはいいかえれば，水が羽根の運動に抵抗して等量の負の仕事を行なうことである．

こうして，系が状態 A から状態 B までいく間に行なう仕事は，第一の道でいくか，第二の道でいくかによって，変わることがわかった．

エネルギー保存の原理がわれわれの系に対し成り立つものと仮定するならば，第二の道では回転する羽根の機械的仕事の形で水に伝えられたエネルギーが，第一の道では **熱** とよばれる非機械的な形で水に伝えられることを認めねばならない．こうして，熱と機械的仕事が等価であるという事実に導かれる．両者は，エネルギーという同一のものの異なる二面なのである．以下では仕事の名のもとに，電気的および磁気的仕事を機械的仕事と同様に含めることにする．もっとも熱力学では，はじめの二つの型の仕事を考察することはほとんどない[†]．

† 現在では，電磁気的仕事も，大いに熱力学的考察の対象となっている．たとえば 久保亮五編「大学演習，熱学・統計力学」(裳華房) にある豊富な例題を参照せよ (訳注)．

熱と仕事が等価であるという事実をもっと正確な形に表現するため，つぎのように考えをすすめよう.

まず，外界との熱の交換を防ぐため，熱を伝えない壁をもつ容器に系を入れる[1]. ただし，系と外界の間で仕事は交換できるものと仮定する（たとえば，熱を伝えない壁をもち，一端に可動ピストンのついたシリンダーに系を入れればよい）. 容器の内と外のエネルギーの交換は仕事の形でのみ起こりうるので，エネルギー保存の原理から，任意の過程の間に系が行なう仕事の量はその過程の始めと終りの状態にのみ依存することになる[2].

ここでエネルギーの経験的定義 (13) を用い，エネルギー U を系の状態のみの関数として定義することができる[3]. $\Delta U = U_B - U_A$ によって状態 A から状態 B までの過程で起こる系のエネルギー変化を表わせば，式 (11) は（われわれの系は熱的に絶縁されているのでこれが適用できる），

$$\Delta U + L = 0 \tag{14}$$

の形に書くことができる.

もし系が熱的に絶縁されていなければ，エネルギーの交換が熱の形で起

---

1) ここでは，熱の完全な絶縁体は実在しないことだけいっておこう. しかし，近似的な絶縁は，熱量測定の周知の方法で得ることができる.

2) この文の内容は，つぎのようにいった方が（抽象的だが）形式的にはより正確になるだろう：

　実験の示すところによれば，つぎの性質を備えた 熱の絶縁体 とよばれる物質が存在する： 系が完全に熱の絶縁体に囲まれているときは，（内部と外部の間で仕事は交換できるとして）ある過程の間に系が行なう仕事の量は，過程の始めおよび終りの状態にのみ依存する.

3) ここで注意すべき点は，系の状態 A のエネルギーに定義 (13) が適用できるためには，系を，熱的には絶縁したまま，基準状態 O から状態 A まで変換できなければならないことである. 後でみるように（第 13 節参照），そのような過程は，熱の交換なしでは，いつも可能ではない. しかしそのときも，逆の過程 A → O は常に行ないうる. この逆過程の間に系が行なう仕事は $-L_A$ である. そこでこのような場合にも (13) は適用できる.

こりうるため，(14) の左辺は一般にはゼロと異なる．それゆえ (14) を，もっと一般の式

$$\Delta U+L=Q \tag{15}$$

でおきかえることにしよう．熱的に絶縁された系に対して行なわれる過程では Q はゼロであり，そうでない場合は一般にはゼロと異なる．

物理的にいえば，Q は仕事以外の形で系が受けとるエネルギーと解釈できる．これは，系のエネルギー変化 ΔU は外界から系が受けとるエネルギーの総量に等しくなければならない，という事実から直ちに出てくる．(15) から

$$\Delta U=-L+Q$$

であり，$-L$ は系が仕事の形で受けとるエネルギーである．そこで Q は他のすべての形で受けとるエネルギーを表わす．

定義により，Q を系が過程の間に受けとる熱量とよぶことにしよう．

循環過程に対しては，式 (15) は非常に簡単な形をとる．サイクルの始めと終りの状態は同一であるから，エネルギー変化はゼロである；すなわち $\Delta U=0$．そこで (15) は

$$L=Q \tag{16}$$

となる．すなわち，系が循環過程の間に行なう仕事は，系が吸収する熱量に等しい．

ここで，上に述べた熱の抽象的定義と，初等的な熱量測定上の定義の間の関係をつけておくことが重要である．熱量測定における熱の単位である**カロリー**は，大気圧のもとで 1 グラムの水の温度を 14℃ から 15℃ まで上げるのに要する熱量と定義される．したがって，大気圧のもとで m グラムの水の温度を 14℃ から 15℃ まで上げるには，m カロリーの熱を必要とする．大気圧のもとで 1 グラムの水の温度が 14℃ から 15℃ まで上がるとき，そのエネルギーの変化を Δu_c で表わし，膨張の結果なされる仕

事を l_c で表わすことにしよう．m グラムの水に対しては，エネルギー変化およびなされた仕事は

$$\left.\begin{aligned} \Delta U_c &= m\Delta u_c \\ L_c &= m l_c \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

である．

さて，ある過程を行なう系 S を考える．系と周囲の物体との間で交換される熱を測定するため，系を 14°C の水 m グラムを含む熱量計と接触させる．水の質量は，過程が完了したときに水の温度が 15°C になっているように選ぶことにする．

理想的な熱量計は熱的な絶縁が完全であるから，系と（熱量計の）水から成る複合系は，過程の間熱的に絶縁されている．そこで，式（14）をこの過程に適用できる．エネルギー変化の総量は，和

$$\Delta U = \Delta U_{\mathrm{S}} + \Delta U_c$$

に等しい．ここで ΔU_{S} は系 S のエネルギー変化，ΔU_c は熱量計の水のエネルギー変化である．同様に，行なわれた仕事の総量は

$$L = L_{\mathrm{S}} + L_c$$

である．そこで (14) から

$$\Delta U_{\mathrm{S}} + \Delta U_c + L_{\mathrm{S}} + L_c = 0$$

あるいは，(17) により

$$\begin{aligned} \Delta U_{\mathrm{S}} + L_{\mathrm{S}} &= -(\Delta U_c + L_c) \\ &= -m(\Delta u_c + l_c) \end{aligned}$$

を得る．ところが定義 (15) から，$\Delta U_{\mathrm{S}} + L_{\mathrm{S}}$ は系 S が受けとった熱量 Q_{S} である．こうして

$$Q_{\mathrm{S}} = -m(\Delta u_c + l_c) \quad (18)$$

を得る．これから，熱量が m に比例することがわかる．

一方，熱量測定の上からみると，熱量計の水 m グラムが 14°C から 15°C

まで熱せられたということは，m カロリーの熱が S から熱量計に移ったことを意味する．すなわち，系 S が $-m$ カロリーを受けとった，いいかえれば，Q_S はカロリーで表わせば $-m$ に等しい，ということである．また，式 (18) との比較により，定義 (15) で与えられた熱量はカロリーで表わされた熱量に比例することがわかる．比例定数は $(\Delta u_c + l_c)$ である．

式 (15) にしたがえば，熱はエネルギーの単位（エルグ）で測られる．エルグとカロリーの比は多くの研究者により測定され，

$$1\ \text{カロリー} = 4.185 \times 10^7\ \text{エルグ} \tag{19}$$

が得られている．以下では，一般には，熱の測定をエネルギー単位で表わすことにする．

式 (15) は熱と仕事の等価性の正確な定式化であり，**熱力学第一法則** を表わしている．

4. 状態が (V, p) 図上に表わされる系に対する第一法則の適用

一様な流体のように，状態が三変数 V, p, T の中の任意の二つにより定義される系に対し，熱力学第一法則を適用しよう．系の状態の関数（たとえば系のエネルギー U）はどれも，状態を表わすのに選んだ二変数の関数になる．

偏微分をする際何が独立変数かをまちがえないように，偏微分記号をカッコに入れ，偏微分のとき一定に保っておく変数をカッコの下に書くことにしよう．たとえば $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ は，T と V を独立変数にとり，U を T で微分し V は一定に保つことを意味する．これと $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ は一般には異なることに注意しよう．というのは，前者では体積が一定に保たれるのに対し，後者では圧力が一定に保たれるからである．

さて，この系の無限小過程，すなわち独立変数が無限小だけ変化するような過程を考えよう．この過程に，熱力学第一法則，すなわち式 (15) を適

用する．ΔU, L, Q のかわりに，ここではこれらの量が無限小であることを示すため，dU, dL, dQ と書かなくてはならない．そこで

$$dU + dL = dQ \tag{20}$$

を得る．この系では dL は (3) で与えられるので，

$$dU + p\,dV = dQ \tag{21}$$

となる．

T と V を独立変数に選べば，U はこの二変数の関数になり，したがって

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

であり，(21) は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = dQ \tag{22}$$

となる．同様に，T と p を独立変数にとれば，

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp = dQ \tag{23}$$

である．最後に V と p を独立変数にとれば，次式を得る：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV = dQ \tag{24}$$

ある物体の **熱容量** とは，定義により，物体が吸収する無限小熱量 dQ と，この熱による温度の無限小増加 dT の比，$\dfrac{dQ}{dT}$ である．一般に物体の熱容量は，物体を体積一定のもとで熱するか，圧力一定のもとで熱するかによって異なる．C_V および C_p を，それぞれ定積熱容量および定圧熱容量としよう．

C_V を表わす簡単な式が，(22) から得られる．体積一定の無限小過程に対しては $dV=0$ であり，したがって

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{25}$$

である．

同様に (23) を用いて，C_p を表わすつぎの式を得る:

$$C_p=\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{26}$$

右辺の第二項は，膨張の間に行なわれた仕事が熱容量におよぼす効果を表わす．これに対応する項が (25) にはない；この場合には体積が一定に保たれ，膨張が起こらないからである．

ある物質 1 グラムの熱容量を，その物質の **比熱** とよぶ；そして 1 モルの熱容量を，**モル比熱 (分子熱)** とよぶ．定積および定圧の比熱あるいはモル比熱は，式 (25) および (26) で，任意の量の物質のかわりに 1 グラムあるいは 1 モルの物質をとれば得られる．

5. 第一法則の気体に対する適用

気体の場合には，エネルギーが状態変数に依存する仕方を，具体的に表わすことができる．独立変数として T と V を選び，まず，エネルギーは温度 T のみの関数であって体積 V にはよらないことを証明する．他の多くの性質と同様に，これは実在の気体に対しては近似的にのみ正しいのであるが，理想気体に対しては厳密に成り立つものと仮定される．後に第 14 節において，理想気体の状態方程式 (7) にしたがう任意の物体について，そのエネルギーは体積 V には依存しないことが，熱力学第二法則から導かれる．いまは，気体に対するこの命題の実験的証明について述べておくことにしよう．この実験はジュールが行なったものである．

ジュールは，管で連結した二室 A, B をもつ容器を，熱量計の中に入れた (図 5)．最初は連結管のコックを閉めて二室を切り離し，室 A にはある気体を満たし，室 B は真空にした．熱平衡になってから (これは熱量計内部においた温度計により示される) コックが開かれ，気体は A から B へ流れて，最後に容器内の圧力はいたるところ同一になった．ジュールの観

測によれば，温度計の読みにはきわめて微小な変化しか起きなかった．これは，熱の移動が，熱量計から二室へ向かってもその逆の向きにも，実際上起こらなかったことを意味した．もしこの実験を理想気体で行ないうるならば，温度変化はまったくないものと仮定される．

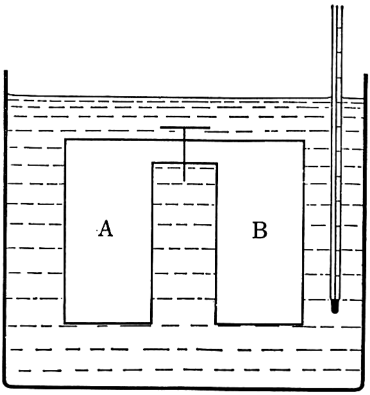


図 5

さて，第一法則を上の過程に適用する．$Q=0$ であるから，二室と中の気体から成る系に対し，式 (15) から

$$\Delta U+L=0$$

である．L は系が行なう仕事，ΔU は系のエネルギー変化である．この系の二室 A, B の体積は実験の間変化しないので，系は外へ仕事を行なえない，すなわち $L=0$ である．そこで

$$\Delta U=0$$

すなわち，系のエネルギー，したがって気体のエネルギーは変化しない．

ここで，この過程の全体を通して考えてみよう．始め気体は体積 A を占め，過程の終りには二室 A, B を満たした．すなわち，過程の結果気体の体積が変化した．しかしこの実験は，気体の温度には変化が起こらないことを示した．この過程の間エネルギーには変化がないので，われわれは温度一定のもとにおける体積の変化はエネルギーの変化を伴わない，と結論しなければならない．いいかえれば，**理想気体のエネルギーは温度のみの関数で，体積の関数ではない．**したがって，理想気体のエネルギーを

$$U=U(T) \tag{27}$$

と書くことができる．この関数の形を定めるには，気体の定積比熱は温度

にごくわずかしか依存しないという実験結果を用いる．理想気体に対しては比熱は厳密に一定であると仮定しよう．この節では常に 1 モルの気体を考えることにする；したがって C_V および C_p はそれぞれ定積および定圧モル比熱を表わす．

U は T にしか依存しないので，(25) の微分で体積一定を指定する必要はなくなる．それゆえ理想気体に対しては

$$C_V = \frac{dU}{dT} \tag{28}$$

と書いてよい．C_V を一定と仮定するため，直ちに積分できて，

$$U = C_V T + W \tag{29}$$

を得る．W は積分定数で，絶対零度において気体に残っているエネルギーを表わす[4]．

理想気体の場合は，無限小過程に対する熱力学第一法則を表わす式 (21) は，

$$C_V dT + p dV = dQ \tag{30}$$

の形をとる．理想気体 1 モルの状態方程式 (7) を微分すれば

$$p dV + V dp = R dT \tag{31}$$

を得るので，これを (30) に代入すれば，

$$(C_V + R) dT - V dp = dQ \tag{32}$$

となる．圧力一定の過程では $dp=0$ であるから，この式は

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = C_V + R \tag{33}$$

を与える．すなわち，気体の定圧モル比熱と定積モル比熱の差は，気体定数 R に等しい．

---

4) この付加定数が計算の最終結果に影響するのは，化学的変換あるいは物質の集合状態の変化が含まれるときのみである（たとえば第 VI 章を参照）．その他の場合には，付加定数をゼロとおいても差しつかえない．

同じ結果は式 (26)，(29)，(7) からも得られる．実際，理想気体に対しては式 (29) と (7) から

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\frac{dU}{dT}=C_V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{RT}{p}\right)_p=\frac{R}{p}$$

であり，これを (26) に代入すれば，再び (33) を得る．

(分子) 運動論の応用により

$$\left.\begin{aligned} C_V&=\frac{3}{2}R \quad \text{（単原子気体の場合）}\\ C_V&=\frac{5}{2}R \quad \text{（二原子気体の場合）}\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

を示すことができる．これらの値は実験ともよく一致するので，これを仮定すれば，(33) から

$$\left.\begin{aligned} C_p&=\frac{5}{2}R \quad \text{（単原子気体の場合）}\\ C_p&=\frac{7}{2}R \quad \text{（二原子気体の場合）}\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

が出る．

あるいは

$$\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{C_V+R}{C_V}=1+\frac{R}{C_V} \tag{36}$$

とおけば[†]，

$$\left.\begin{aligned} \gamma&=\frac{5}{3} \quad \text{（単原子気体の場合）}\\ \gamma&=\frac{7}{5} \quad \text{（二原子気体の場合）}\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

を得る．

---

† 原著では比熱比 $\dfrac{C_p}{C_V}$ に文字 K を用いてあるが，現在の慣習にしたがい，これを γ に直した (訳注)．

6. 気体の断熱過程

熱力学的な系のある過程が可逆であり，かつ系が熱的に絶縁されていて，その過程の間，系と外界が熱を交換できないとき，その過程を **断熱的** という．

気体を断熱的に膨張あるいは圧縮させるには，熱を伝えない壁とピストンをもつシリンダーにその気体を入れ，ピストンを外向きあるいは内向きに非常にゆっくり動かせばよい．気体に断熱膨張を許すと，気体は外に仕事を行ない，したがって式 (15) の L は正である．気体は熱的に絶縁されているので $Q=0$ であり，これから ΔU は負でなければならない．すなわち気体のエネルギーは，断熱膨張に際して減少する．エネルギーと温度の間には式 (29) の関係があるので，エネルギーの減少は，気体の温度の減少をも意味している．

気体の断熱膨張による温度変化と体積変化の間の定量的関係を得るには，式 (30) が，$dQ=0$ のため，

$$C_V dT + p\,dV = 0$$

となることに注意する．状態方程式 $pV=RT$ を用いて上式から p を消去すると，

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

すなわち

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} = 0$$

を得る．これを積分すれば

$$\log T + \frac{R}{C_V}\log V = \text{constant}$$

となり，対数をふつうの数に変えれば

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{constant}$$

を得る．(36) を利用すれば，この式は

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant} \tag{38}$$

の形に書ける．

この式は，理想気体の体積の断熱的変化に伴う温度変化を，定量的に定める式である．たとえば，二原子気体を始めの体積の二倍になるまで断熱的に膨張させれば，式 (38) から（式 (37) により $\gamma=\frac{7}{5}$ と仮定して）比 $1:2^{0.4}=1:1.132$ だけ温度が減少することがわかる．

状態方程式 $pV=RT$ を用いれば，断熱過程の式 (38) をつぎの形に変えることができる：

$$pV^{\gamma} = \text{constant} \tag{39}$$

$$\frac{T}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = \text{constant} \tag{40}$$

式 (39) を，等温過程の式

$$pV = \text{constant}$$

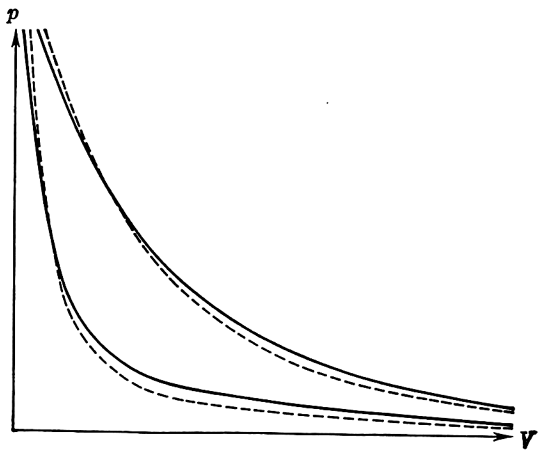


図　6

と比較されたい．（V, p）図では，等温線は一群の直角双曲線である．式(39)で表わされる断熱線は，定性的には双曲線と似ているが，$\gamma>1$ のためもっと急である．図6に，等温線（実線）と断熱線（点線）が示してある．

気体の断熱膨張の簡単でおもしろい応用に，大気の温度が海面からの高さによってどのように変わるかという計算がある．この，海面からの高さによる温度変化のおもな理由は，対流圏における対流が空気を下から上へ，上から下へと絶えず運んでいるからである．海面から（圧力の低い）上の方へ上昇すれば，空気は膨張する．空気は熱の不良導体であるから，膨張中の空気から熱はほとんど出入りしない．したがって膨張は断熱的に起こっていると考えてよい．その結果，上昇する空気の温度は下がる．他方，大気の上の方からきた空気は断熱圧縮を受け，そのため空気が下降するときは温度が上がる．

温度変化を計算するため，単位断面積の空気の柱を考え，海面から距離 h のところに下面をもつ，高さ dh の薄い層に注目する．p を下面における圧力とすれば，上面における圧力は $p+dp$ である．ここで dp は，層に含まれる空気の重さによる圧力の変化である．g を重力加速度，ρ を空気の密度とすれば，層の空気の重さは $\rho g dh$ である． 高さが増すと圧力は減るので

$$dp=-\rho g dh \tag{41}$$

である．あるいは，(8) を思い出せば，

$$dp=-\frac{gM}{R}\frac{p}{T}dh$$

となる．M は空気の平均分子量で，$M=28.88$ である．(40) の対数微分をとれば

$$\frac{dT}{T}=\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{dp}{p}$$

であり，これと前式とから

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{gM}{R} \tag{42}$$

が与えられる．ここで

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

$$g = 980.665$$

$$M = 28.88$$

$$R = 8.214 \times 10^7$$

とおけば，

$$\frac{dT}{dh} = -9.8 \times 10^{-5}\ \mathrm{deg/cm}$$

$$= -9.8\ \mathrm{deg/km}$$

を得る．

実際には，この値は高度による平均温度降下の観測値よりいくらか大きい．この差の由来は，おもに，膨張する空気中における水蒸気の凝縮による効果を無視したことによる．

問題

1.　ある系が 3.4×10^8 erg の仕事をし，32 cal の熱を吸収するとき，そのエネルギーの変化を計算せよ．

2.　3 モルの理想気体が，始めの圧力 5 気圧から終りの圧力 3 気圧まで，温度 0°C において等温的に膨張するとき，何 cal の熱を吸収するか．

3.　1 モルの二原子理想気体が，温度が 291K，体積が 21,000 cc の始めの状態から，温度が 305K，体積が 12,700 cc の終りの状態まで変換す

る．この過程は，(V, p) 図上の直線で表わされる．系が行なう仕事および吸収する熱量を求めよ．

4. 二原子気体が始めの体積の 1.35 倍になるまで断熱的に膨張する．始めの温度は 18°C である．終りの温度を求めよ．

第III章

熱力学第二法則

7. 熱力学第二法則の表現

エネルギーを創造できるような機械の製作は不可能である；この事実の結果として，熱力学第一法則が生まれた．しかし，エネルギーをある形からほかの形へ変換する可能性については，第一法則は何の制限も課していない．そこで，第一法則だけに基づいていえば，たとえば熱を仕事に変換したり，仕事を熱に変換したりする可能性は（熱の総量が仕事の総量と等価でありさえすれば）常に存在する．

これは，仕事の熱への変換に関しては，確かに正しい．ある物体の温度が何度であろうと，それを摩擦により熱することは常に可能であり，その際この物体は，なされた仕事にちょうど等しいエネルギーを熱の形で受けとる．同様に電気的エネルギーも，電流を抵抗に通すことによって，常に熱に変換しうる．しかしながら，熱を仕事に変換する可能性については，きわめて明確な限界がある．そうでなければ，まわりの物体を冷却して外界から熱をとり，これを仕事に変換するような機械が製作可能となろう．

土壌や水や大気に含まれる熱エネルギーの供給は事実上無限であるた

め，このような機械は現実の目的の上からは永久機関と等価であり，そのため **第二種永久機関** とよばれる．

熱力学第二法則は，第二種永久機関製作の可能性を否定する．この法則を正確に述べるために，“ある温度の熱源”の意味を定義しよう．

一様な温度 t にある物体で，周囲と熱は交換できるが仕事は交換できないようになっているものを，温度 t の熱源とよぶ．この例として，剛体の容器につつまれた物体や，体積変化が無視できる物体を考えることができる．一様な温度 t にある水は熱源とみてよい．これは，その体積が実際上変わらないからである．

ここで，熱力学第二法則を，つぎの形に述べることができる：

一様な温度をもつ一つの熱源から熱をとり出しこれを仕事に変換するだけで，ほかには何の結果も残さないような過程は実現不可能である[1]**（ケルヴィン卿の原理）．**

この法則を支持する実験的根拠は，おもに，第二種永久機関をつくろうとするあらゆる努力が失敗に帰したことにある．

第二法則は，またつぎのように表わすこともできる：

ある温度の物体からそれより高い温度の物体へ熱を移すだけで，ほかには何の結果も残さないような過程は実現不可能である（クラウジウスの原理）．

---

1) ケルヴィン卿の原理の中で一つの本質的なところは，熱の仕事への変換が，その過程の後に残る **唯一** の結果であることである．実際，過程が終った後で系の状態に何かほかの変化が存在するならば，どこも同一の温度にある一つの熱源からとった熱を仕事に変換することは不可能ではない．

たとえば，理想気体の等温膨張を考える．この気体は，温度 T の熱源と熱的に接触しているものとする．気体のエネルギーは温度のみにより，温度は過程の間変わらないから，$\Delta U=0$ でなければならない．すると第一法則（式 (15)）から，$L=Q$ である．すなわち，膨張する気体が行なう仕事 L は，気体が熱源から吸収する熱 Q に等しい．このように熱 Q は仕事 L に完全に変換される．しかしこれはケルヴィンの原理に矛盾はしない．Q の L への変換は，過程の唯一の結果ではないからである．過程の終りには，気体は始めより大きな体積を占めているのである．

いままでわれわれは経験的温度目盛のみを用いてきた．クラウジウスの原理に正確な意味を与えるには，ある物体がほかの物体より温度が高いというときの意味を，まず定義しなければならない．異なる温度にある二つの物体を熱的に接触させると，熱が一方から他方へ熱伝導により自発的に流れる．そこで，定義により，熱が流れ出す方の物体は他方の物体より温度が高い，ということにする．この了解のもとに，クラウジウスの原理をつぎのように述べることができる:

熱伝導によれば物体 A から物体 B へ熱が流れるものとする．そのとき，B から A へ熱を移すだけで，ほかには何の結果も残さないような過程は実現不可能である．

ここでわれわれは，クラウジウスの原理とケルヴィンの原理が等価であることを証明しなければならない．そのために，もしクラウジウスの原理が成り立たなければ，ケルヴィンの原理も成り立たぬこと，およびその逆を証明しよう．

最初にケルヴィンの原理が成り立たないものとする．すると，温度 t_1 の単一の熱源からある量の熱をとり出しこれを完全に仕事に変換するだけで，ほかには何の結果も残さないような過程を行なうことができよう．そこで摩擦によってこの仕事を再び熱に変換でき，この熱で，ある物体の温度を上げることができよう．その際，この物体の最初の温度 t_2 は何度であってもよい．とくに，t_2 を t_1 より高くとることができる．こうして，この過程の後に残る唯一の結果は，ある物体（温度 t_1 の熱源）からそれより高い温度 t_2 をもつほかの物体に熱を移したことだけである．これはクラウジウスの原理を破る．

二つの原理が等価であることの証明の後半部分のためには，熱を仕事に変換することの可能性について，まず検討しておく必要がある．これを次節で行なう．

8. カルノーサイクル

ケルヴィンの原理によれば，ある過程によって，一様な温度をもつ一つの熱源から熱をとってこれを仕事に変換し，その過程に関与する系にそれ以外の変化を残さないようにすることは不可能である．したがってそのような変換を行なうには，異なる温度 t_1, t_2 をもつ二つの熱源が少なくとも必要である．熱源が二つあれば，**カルノーサイクル** とよばれるつぎの過程によって，熱を仕事に変換することが可能である．

ある流体の状態が (V, p) 図上に表わしうるとして，その二本の断熱線および二本の等温線（温度 t_1 および t_2）を考える．この四本の曲線は，図 7 に示すように，四点 A, B, C, D で交わる．AB, CD をそれぞれ温度 t_2, t_1 の等温線とする．AC, BD は断熱線である．可逆循環過程 ABDCA をカルノーサイクルとよぶ．

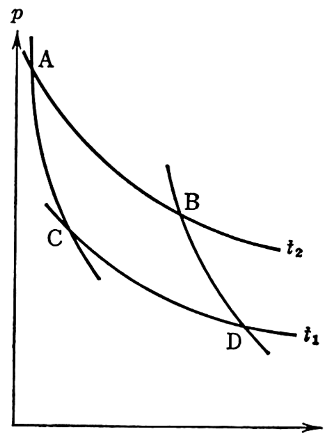


図 7

つぎの例から，カルノーサイクルが実際にはどのように行なわれるかがわかるであろう．われわれの流体をある円筒状の容器に入れる．この容器の側壁は熱の不良導体であり，また一端にはこれも不良導体のピストンがついている．したがって熱は，他端すなわちシリンダーの底面（これは熱の良導体とする）を通してのみ出入りできる．また t_1 および t_2 を二つの熱源とし，これらは非常に大きくて，有限量の熱を加えたりとり出したりしても，その温度に変化は認められないものとする．t_2 は t_1 より大きいとする．

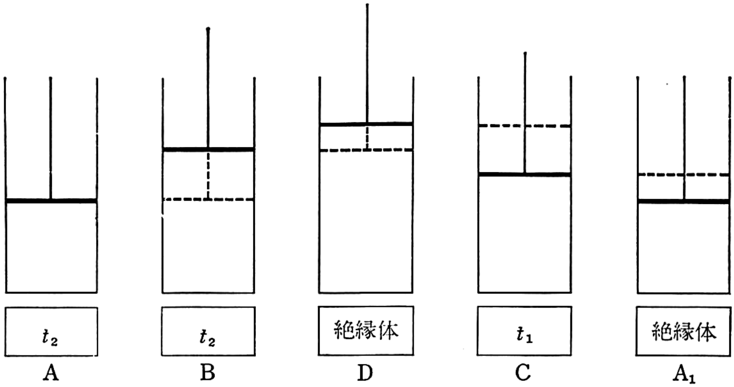


図 8

最初シリンダー内の流体の体積および圧力は，図 7 の A 点に対応して，V_A および p_A とする．この点は温度 t_2 の等温線上にあるので，流体の最初の温度は t_2 である．したがって，シリンダーを熱源 t_2 の上においても，熱の移動は起こらないであろう (図 8, A)．シリンダーを熱源 t_2 の上においたまま，ピストンを非常にゆっくりともち上げ，体積をその値が V_B になるまで可逆的に増加させる (図 8, B)．過程のこの部分は，等温線 t_2 上の線分 AB で表わされる．系のいまの状態は，図 7 の点 B で表わされている．

ここでシリンダーを絶縁体の上におき，体積をその値が V_D になるまで非常にゆっくり増加させる (図 8, D)．この過程の間，系は熱的に絶縁されているので，この過程は図 7 の断熱線分 BD で表わされる．この断熱膨張の間に流体の温度は t_2 から t_1 へ下がり，系の状態は図 7 の点 D で表わされる．

つぎにシリンダーを熱源 t_1 の上におき，流体を等温線 DC (図 7) に沿って非常にゆっくり圧縮し，体積を V_C に減少させる (図 8, C)．最後にシリンダーを再び絶縁体の上におき，線分 CA に沿って，温度が t_2 に上

がるまで流体を断熱的に非常にゆっくり圧縮する．ここで系は，図7の点A で与えられる最初の状態に戻ることになる（図 8, A_1）．

線分 AB で表わされる等温膨張の間に，系は熱源 t_2 から熱量 Q_2 を吸収する．線分 DC で表わされる等温圧縮の間には，系は熱源 t_1 から熱量 $-Q_1$ を吸収する；すなわち，熱量 Q_1 を熱源 t_1 へ放出する．したがってサイクルの間に系が吸収する総熱量は Q_2-Q_1 である．L を，この過程の間に系が行なう仕事としよう．この仕事は図7のサイクルが囲む面積に等しい．式 (16)（サイクルに対する熱力学第一法則）を用いれば，

$$L=Q_2-Q_1 \tag{43}$$

である．

この式は，系が高温の熱源から吸収する熱量のうち，一部分だけがカルノーサイクルによって仕事に変えられることを示している．残りの熱量 Q_1 は，仕事には変換されずに，低温の熱源に放出される．

カルノーサイクルの **効率** を，サイクルが行なう仕事と高温熱源で吸収する熱量の比

$$\eta=\frac{L}{Q_2}=\frac{Q_2-Q_1}{Q_2}=1-\frac{Q_1}{Q_2} \tag{44}$$

として定義する．

カルノーサイクルは可逆であるから，これを逆向きに実行することができる．それには，上に説明した過程を全部反対向きに行なえばよい．そのときは，サイクルは仕事 L を（つくり出すのではなく）吸収し，また，温度 t_1 において熱量 Q_1 を吸収し，温度 t_2 において熱量 Q_2 を放出する．

カルノーサイクルの最初の応用として，クラウジウスとケルヴィンの原理が等価であることの証明を完結させよう．すなわち，もしクラウジウスの原理が正しくなければ，ケルヴィンの原理も正しくないことを示す．

クラウジウスの原理に反して，温度 t_1 の熱源からそれより高い温度 t_2

の熱源に熱量 Q_2 を移し，系の状態にそれ以外の変化は起こらぬようにすることができると仮定しよう．するとカルノーサイクルの助けにより，この熱量 Q_2 を吸収して仕事 L をつくり出すことができよう．温度 t_2 の熱源は同量の熱を受けとりかつ放出するので，結果としては変化が残らない．結局，いま述べた過程の後に残る唯一の結果は，一様な温度 t_1 をもつ一つの熱源から熱をとり出し，これを仕事に変換したことだけである．これはケルヴィンの原理に反する．

9. 熱力学的絶対温度

前節で，一つの可逆熱機関，すなわちカルノーサイクルについて述べた．これは，1サイクルごとに仕事 L を行ない，温度 t_2 の熱源から熱量 Q_2 を吸収し，それより低い温度 t_1 の熱源へ熱量 Q_1 を放出するものである．このような機関は，温度 t_1 と t_2 の間ではたらく，ということにしよう．

さて，低温 t_1 と高温 t_2 の間ではたらく熱機関を考えよう．L を熱機関が1サイクルの間に行なう仕事とし，Q_2 をサイクルごとに温度 t_2 で吸収する熱量，Q_1 を温度 t_1 ではき出す熱量とする．この熱機関はカルノーサイクルである必要はない．われわれが課す条件は，これが循環的であること，すなわち，過程の終りにおいて始めの状態に戻ることのみである．

もし $L>0$，すなわち熱機関が正の仕事を行なうならば，$Q_2>0$ および $Q_1>0$ である．これは容易に証明できる．

まず $Q_1 \leqq 0$ と仮定してみる．これは，サイクルの間に，熱機関が熱源 t_1 から熱量 Q_1 を吸収することを意味する．そのときは，二つの熱源を熱的に接触させ，熱伝導によって高熱源 t_2 から低熱源 t_1 へ熱を自発的にある時間流し，低熱源が受けとる熱量を，サイクルにおいて低熱源が熱機関に渡した熱量とちょうど同じにすることができる．こうして，熱源 t_1 は影響を受けないことになり，また熱機関は始めの状態に戻るので，この過

程の後に残る唯一の結果は，始めどこも同じ温度 t_2 にあった単一の熱源から吸収した熱を，仕事 L に変換したことである．これはケルヴィンの原理に反するので，$Q_1>0$ でなければならない．

ここまでくれば $Q_2>0$ の証明は非常に簡単である．われわれの熱機関はサイクルの後始めの状態に戻るので，第一法則（式 (16) 参照）から

$$L=Q_2-Q_1$$

である．ところで仮定により $L>0$ であり，また $Q_1>0$ は証明ずみである．そこで $Q_2>0$ でなければならない．

ここで，上と同じ温度 t_1 と t_2 の間ではたらく第二の熱機関を考える．L', Q_2', Q_1' を，第一の熱機関の場合の L, Q_2, Q_1 に対応する量とする．つぎに述べる基本定理を以下で証明しよう．

a.　第一の熱機関が可逆[2]ならば

$$\frac{Q_2}{Q_1}\geqq\frac{Q_2'}{Q_1'} \tag{45}$$

b.　第二の熱機関もまた可逆ならば

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{Q_2'}{Q_1'} \tag{46}$$

定理の (a) の部分では，第二の熱機関については何も仮定をしない．すなわち可逆であってもなくてもよい．

式 (16)（サイクルに対する第一法則）をこの二つの熱機関に適用すると，どちらの熱機関も，熱源 t_2 から受けとる熱量と熱源 t_1 に渡す熱量の差に等しい仕事を，1 サイクルの間にせねばならないことがわかる．すなわち

$$L=Q_2-Q_1 \tag{47}$$

および

$$L'=Q_2'-Q_1' \tag{48}$$

でなければならない．

比 $\dfrac{Q_2}{Q_2'}$ は，有理数によっていくらでも望む精度まで近似できる．そこ

2)　“可逆機関”とは，可逆サイクルに沿ってはたらく熱機関を意味する．

で，N, N' を正の整数として

$$\frac{Q_2}{Q_2'}=\frac{N'}{N} \tag{49}$$

とおいてよい．

さて，第二の熱機関を N' サイクルと，第一の熱機関を逆向きに N サイクル行なう過程を考える．第一の熱機関は可逆であると仮定したので，これは許されうる過程である．第一の熱機関を逆向きに運転すると，逆向き 1 サイクルの間に仕事 L を吸収し，熱源 t_2 に熱量 Q_2 を渡し，熱源 t_1 から熱量 Q_1 を吸収する．

上に述べた複合過程の間に二つの熱機関が行なう仕事の総量は

$$L_{\text{total}}=N'L'-NL$$

である．熱源 t_2 から吸収する総熱量は

$$Q_{2,\text{total}}=N'Q_2'-NQ_2$$

であり，熱源 t_1 に渡す総熱量は

$$Q_{1,\text{total}}=N'Q_1'-NQ_1$$

である．式 (47) と (48) から直ちに

$$L_{\text{total}}=Q_{2,\text{total}}-Q_{1,\text{total}}$$

を得るが，一方 (49) から

$$Q_{2,\text{total}}=0 \tag{50}$$

が出るので，

$$L_{\text{total}}=-Q_{1,\text{total}} \tag{51}$$

である．

式 (50) は，過程全体としては高温 t_2 において熱の交換をしないことを述べ，式 (51) は，熱源 t_1 から吸収した熱量 $(-Q_1)$ が仕事 L_{total} に変換されることを述べている．過程全体は二つの熱機関の何サイクルかからできているので，過程が完了したときには，両方の熱機関は始めの状態に戻っている．これより，L_{total} は正ではありえないことがわかる．

もし正ならば，全過程が終った後の結果が，全体が温度 t_1 にある一つの熱源から熱量 $-Q_{1,\mathrm{total}}$ を吸収し，これを仕事 L_{total} に変換したことのみとなり，これはケルヴィンの原理に反する．ゆえに

$$L_{\mathrm{total}} \leqq 0$$

でなければならない．

式 (51) のため，この不等式は

$$Q_{1,\mathrm{total}} \geqq 0$$

と同等であり，$Q_{1,\mathrm{total}}$ の表式を思い出せば

$$N'Q_1' \geqq NQ_1$$

を得る．式 (49) を使ってこれから N' と N を消去すれば，(49) の中の量はどれも正であるから，

$$Q_2Q_1' \geqq Q_2'Q_1$$

あるいは

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geqq \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

となり，これは (45) にほかならない．

基本定理の証明を完結させるには，第二の熱機関も可逆のときは，式 (46) にあるように等号が成り立つことを示す必要がある．

第二の熱機関を可逆とすれば，二つの熱機関をいれかえ，これに定理の (a) の不等式を適用すれば，

$$\frac{Q_2'}{Q_1'} \geqq \frac{Q_2}{Q_1}$$

となる．いまの場合，両機関とも可逆であるから，この不等式と不等式 (45) がどちらも成り立たねばならない．しかし，この二つの不等式が両立するのは，等号が成り立つときのみである．

いま証明した定理は，つぎのようにいいかえることもできる：

いくつかの (可逆および不可逆の) 熱機関があり，どれも同じ温度 t_1 と t_2 の

間ではたらいているならば，可逆な熱機関の効率はすべて同一であり，不可逆な熱機関の効率は可逆熱機関の効率を越えることができない．

始めに二つの可逆熱機関を考える．その効率が等しいことは，式 (46) および効率の定義 (44) から直ちに出る．

可逆な熱機関と不可逆な熱機関があるときは，不等式 (45) から

$$\frac{Q_1}{Q_2} \leqq \frac{Q_1'}{Q_2'}$$

が得られ，したがって

$$1-\frac{Q_1}{Q_2} \geqq 1-\frac{Q_1'}{Q_2'}$$

である．これを式 (44) とくらべれば，不可逆熱機関の効率は可逆熱機関の効率を越えられないことがわかる．

われわれの基本定理は，同じ温度 t_1 と t_2 の間ではたらくすべての可逆熱機関に対して，比 $\frac{Q_2}{Q_1}$ が同じ値をもつことを示している．すなわち，この比は個々の熱機関の特定の性質にはよらない（可逆でありさえすれば）．それゆえ，

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) \tag{52}$$

と書くことができる．$f(t_1, t_2)$ は二つの温度 t_1 と t_2 の，ある普遍関数である．

ここで関数 $f(t_1, t_2)$ がつぎの性質をもつことを証明しよう：

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} \tag{53}$$

ただし，t_0, t_1, t_2 は三つの任意の温度である．

A_1 と A_2 を二つの可逆循環機関とし，それぞれ温度 t_0 と t_1 の間および t_0 と t_2 の間ではたらくものとする．A_1 が温度 t_1 において（1 サイクルにつき）熱量 Q_1 を吸収し，温度 t_0 において熱量 Q_0 を放出するならば，(52) から

$$\frac{Q_1}{Q_0}=f(t_0, t_1)$$

である．

同様に，A_2 が温度 t_2 において熱量 Q_2 を吸収し，温度 t_0 において熱量 Q_0 を放出するならば（簡単のため，二つの熱機関は，温度 t_0 において同量の熱を放出するよう選んであるものとする），

$$\frac{Q_2}{Q_0}=f(t_0, t_2)$$

である．この式を前の式で割れば

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} \tag{54}$$

を得る．

さて，熱機関 A_2 の順サイクル一回と，熱機関 A_1 の逆サイクル一回から成る複合過程を考えよう．この過程は二つの可逆サイクルから成るので，もちろんそれ自身も可逆サイクルである．この複合過程では，温度 t_0 における熱の交換はない．これは，熱機関 A_2 が温度 t_0 において放出する熱量 Q_0 を，逆向きにはたらいている熱機関 A_1 が同じ温度において再吸収するからである．しかし温度 t_2 においては熱量 Q_2 が A_2 により吸収され，温度 t_1 においては熱量 Q_1 が熱機関 A_1 によりはき出される．それゆえ，A_1 と A_2 が上に述べたように一緒にはたらいているときには，これを温度 t_1 と t_2 の間ではたらく一つの可逆循環機関と考えることができる．この熱機関に対しては，関数 f の定義により，

$$\frac{Q_2}{Q_1}=f(t_1, t_2)$$

である．この式を (54) とくらべれば，(53) を得る．Q.E.D.

上の議論の中で温度 t_0 は任意であるから，すべての式においてこれを一定に保つことができる．こうして $f(t_0, t)$ を，温度 t のみの関数と考えてよいことになる．それゆえ，K を任意定数として，

$$Kf(t_0, t) = \theta(t) \tag{55}$$

とおく．式 (55) を使えば，(53) は

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) = \frac{\theta(t_2)}{\theta(t_1)} \tag{56}$$

の形に書ける．この式は $f(t_1, t_2)$ が，変数 t_2 のある関数と，同じ関数で変数を t_1 にしたものの比に等しいことを示している．

これまで，われわれはある経験的温度 t を用いてきたので，関数 $\theta(t)$ の解析的な形を決めることは明らかに不可能である．しかし温度目盛は任意なものであるから，新しい温度目盛を具合よく導入することができる．すなわち，t のかわりに θ 自身を温度として用いるのである．

しかし，θ の定義は完全に一意的ではないことに注意すべきである．式 (56) あるいは (55) から，$\theta(t)$ は任意定数の乗法因子だけ不定であることがわかる． そこで新しい温度目盛 θ の単位を，都合がいいように選ぶことができる．ふつうの選び方は，大気圧における水の沸点と氷点の間を 100 度に等しいとおく．

こうして定義した温度目盛を，**熱力学的絶対温度目盛**とよぶ． その利点は，温度計物質の特定の性質には依存しないことである．さらに，この温度目盛を用いると，すべての熱力学的法則が簡単な形をとる．

ここで，**熱力学的絶対温度 θ は，第 2 節で気体温度計を用いて導入した絶対温度 T と一致する**ことを示そう．

理想気体が行なうカルノーサイクルを考える．(簡単のため 1 モルの気体をとる．) T_1 と T_2 を，カルノーサイクルの二本の等温線の温度（気体温度計で測った温度）とする（図 7 参照)． まず，温度 T_2 において，等温膨張 AB の間に吸収される熱量 Q_2 を計算する．第一法則，すなわち式 (15) を過程 AB に適用し，添字 A, B によって状態 A, B に属する量を示すことにすれば，

$$U_B-U_A+L_{AB}=Q_2$$

を得る．ここで L_{AB} は等温膨張の間になされた仕事であり，式(10)によって計算できる:

$$L_{AB}=RT_2\log\frac{V_B}{V_A}$$

ここで理想気体のエネルギーが温度のみの関数であるという事実を用いる（第5節参照）．A と B は同じ等温線の上にあるので，$U_A=U_B$ であり，したがって

$$Q_2=L_{AB}=RT_2\log\frac{V_B}{V_A}$$

である．

同様に，温度 T_1 において，線分 DC で表わされる等温圧縮の間に放出される熱量は

$$Q_1=RT_1\log\frac{V_D}{V_C}$$

であることを証明できる．

二点 A, C は一つの断熱線の上にあるので，(38) から

$$T_1V_C^{\gamma-1}=T_2V_A^{\gamma-1}$$

であり，同様に，

$$T_1V_D^{\gamma-1}=T_2V_B^{\gamma-1}$$

である．この式を前の式で割り，$(\gamma-1)$ 乗根をとれば，

$$\frac{V_B}{V_A}=\frac{V_D}{V_C}$$

を得る．

この式および Q_2, Q_1 の表式から，

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1}$$

を得る．

この式は，温度を気体温度計目盛で表わしたとき，比 $\frac{Q_2}{Q_1}$ が熱源の温度の比 $\frac{T_2}{T_1}$ に等しいことを示す．ところが，(56)から $\frac{Q_2}{Q_1}$ は，温度を熱力学的絶対温度目盛で表わしたときの熱源の温度の比にもまた等しい．ゆえに，熱力学的絶対温度目盛による二つの温度の比は，気体温度目盛による比に等しい．すなわち，双方の温度目盛は比例する．温度の単位は両方の目盛で同様に選んであるので，結局，両目盛は等しい．すなわち

$$\theta = T \tag{57}$$

となる．

θ と T が等しいので，二つの異なる字でこれを示す必要はなくなった．これからは，熱力学的絶対温度を示すのに常に文字 T を使うことにする．

θ のかわりに T を用いれば，温度 T_1 と T_2 の間の可逆サイクルに対し，(56) により

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \tag{58}$$

である．そして可逆機関の効率 (44) は

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{59}$$

となる．

10. 熱　機　関

既に証明したように，二つの温度の間ではたらくいかなる熱機関も，同じ二つの温度の間ではたらく可逆熱機関よりも高い効率をもつことはできない．そこで (59) は，温度 T_1 と T_2 の間ではたらく熱機関がもちうる最高の効率を表わしている．

大多数の熱機関では低温 T_1 は外界の温度であり，したがって動かすことはできない．それゆえ熱力学的には，温度 T_2 をできるだけ高くすることが望ましい．もちろんすべての熱機関は可逆とは程遠いので，実際の効

率は最大効率 (59) より一般にかなり低いことに，常に留意しておく必要がある.

カルノーサイクルを逆向きにはたらかせたものは，仕事 L の吸収によって，低温 T_1 の熱源から熱量 Q_1 をとり出すのに用いることができる. 式 (43) と (58) から

$$Q_1 = L\frac{T_1}{T_2 - T_1} \tag{60}$$

が容易に出る.

この原理により，外界の温度を高温 T_2 として使って，冷却器をつくることができる. すなわち，外界の温度 T_2 より低い温度 T_1 に冷却した物体から熱 Q_1 をとり出すのに，逆向きにはたらくカルノーサイクルを使うことができる. (60) から明らかなように，温度 T_1 にある物体から一定量の熱 Q_1 をとり出すのに必要な仕事の量は，物体の温度 T_1 が低くなるほどますます多くなる.

ふつうの熱機関の場合と同様に，冷却器の効率も熱力学的効率 (60) よりかなり低い. これは，冷却装置の中に不可逆過程が常に含まれるからである.

問題

1. 1モルの単原子気体が，温度 400 K と 300 K の間でカルノーサイクルを行なう. 高温の方の等温過程では，始めの体積は $1\,l$, 終りの体積は $5\,l$ である. 1サイクルの間に行なわれる仕事および二つの熱源と交換される熱量を求めよ.

2.　高温 400℃ と低温 18℃ の間ではたらく熱機関の最大効率はいくらか．

3.　外界の温度が 100°F のとき，温度 0°F の物体から 1 cal の熱をとり出すのに要する仕事の最小値を求めよ．

第IV章

エントロピー

11. サイクルの性質

系 S を考え，それがある循環過程を行なうとしよう．サイクルの間に，系は温度 $T_1, T_2, \cdots\cdots, T_n$ をもつ n 個の熱源と熱の受け渡しを行なうものとする．系と熱源の間で交換される熱量を，それぞれ $Q_1, Q_2, \cdots\cdots Q_n$ としよう．系が熱を受けとる場合に Q を正にとり，反対の場合に負にとることにする．ここで

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leqq 0 \tag{61}$$

を証明しよう．(61) の等号は，サイクルが可逆な場合に成り立つ．

(61) を証明するために，上にあげた n 個の熱源のほかに，もう一つ任意の温度 T_0 をもつ熱源を導入する．また n 個の可逆循環機関を導入し (ここでは n 個のカルノーサイクル $C_1, C_2, \cdots\cdots, C_n$ をとる)，これらはそれぞれ温度 $T_1, T_2, \cdots\cdots, T_n$ と温度 T_0 の間ではたらくものとする．i 番目のカルノーサイクル C_i (温度 T_i と T_0 の間ではたらくサイクル) の大きさは，それが温度 T_i において熱量 Q_i を放出するように——すなわち

系 S が温度 T_i で吸収するのと同量の熱を放出するように——選ぶことにしよう.

(58) によれば, C_i が熱源 T_0 から吸収する熱量は

$$Q_{i,0}=\frac{T_0}{T_i}Q_i \qquad (62)$$

である.

さて, 系 S の 1 サイクルと, カルノーサイクル $C_1, C_2, \cdots\cdots, C_n$ の各 1 サイクルとから成る複合サイクルを考える. この複合サイクルでは, 熱源 $T_1, T_2, \cdots\cdots, T_n$ のいずれにおいても, 交換される全熱量はゼロである. 熱源 T_i は系 S に熱量 Q_i を渡すが, サイクル C_i から同量の熱を受けとるからである. 一方, 熱源 T_0 は, カルノーサイクル $C_1, C_2, \cdots\cdots, C_n$ が吸収する熱量 (式 (62)) の和に等しい熱を失う. すなわち熱源 T_0 は, 全部で

$$Q_0=\sum_{i=1}^{n}Q_{i,0}=T_0\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i} \qquad (63)$$

に等しい熱量を放出する.

それゆえ, この複合サイクルの全体としての結果は, S および $C_1, C_2, \cdots\cdots, C_n$ から成る系が, 熱源 T_0 から熱量 Q_0 を受けとることである. ところが既に知っているように, 循環過程では系が行なう仕事は系が受けとる全熱量に等しい. こうして (複合サイクルが終ると $S, C_1, C_2, \cdots\cdots, C_n$ はそれぞれ始めの状態に戻るので), 複合サイクルの後に残る唯一の結果は, 一様な温度 T_0 をもつ一つの熱源から熱量を受けとり, これを仕事に変換したことである. もし Q_0 が正ならば, この結果はケルヴィンの原理に反する. したがって $Q_0\leqq 0$ であり, あるいは (63) から

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\leqq 0$$

となるが, これは (61) にほかならない.

Sが行なうサイクルが可逆ならば，そのサイクルを逆向きに行なうことができ，その際 Q_i は全部符号を変える．この逆サイクルに (61) を適用すれば，

$$\sum_{i=1}^{n} -\frac{Q_i}{T_i} \leqq 0$$

すなわち

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \geqq 0$$

を得る．

こうして，サイクルが可逆ならば，この不等式と不等式 (61) がともに満たされねばならないが，これは等号が成り立つ場合にのみ可能である．したがって可逆サイクルに対しては

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \tag{64}$$

でなければならない．これで定理の証明は完結した．

式 (61) と (64) を証明する際，われわれは，系が有限個の熱源 T_1, T_2, ……, T_n と熱を交換するものと仮定した．しかし系が連続的に分布した熱源と熱を交換する場合もまた重要である．この場合には，式 (61) と (64) において，和をサイクル全体についての積分におきかえねばならない．

サイクルについての積分を $\oint$ で表わし，系が温度 T の熱源から受けとる熱量を dQ で表わせば，すべてのサイクルに対し成り立つ式[1]

$$\oint \frac{dQ}{T} \leqq 0 \tag{65}$$

---

1) 式 (65) および (66) についての誤解を避けるため，T は熱量 dQ を差し出す熱源の温度を表わすのであり，熱 dQ を受けとる系（あるいは系の一部）の温度 T' とは必ずしも等しくないことを指摘しておこう．実際サイクルが不可逆ならば（関係式 (65)），dQ が正のときは $T' \leqq T$ であり――――熱は冷たい物体から熱い物体へ流れることはできない――――dQ が負のときは $T' \geqq T$ である．しかしサイクルが可逆ならば（式(66)），常に $T'=T$ でなければならない．なぜなら，温度が異なる二物体の間の熱の交換は可逆ではないからである．それゆえ式 (66) では，T は熱源の温度であると同時に，系の中で熱 dQ を受けとる部分の温度でもあるとみてよい．

および可逆サイクルに対してのみ成り立つ式

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \tag{66}$$

を得る.

12. エントロピー

可逆サイクルの性質 (66) は，つぎの形にも述べることができる. A と B を，系 S の二つの平衡状態とする. 系を始めの状態 A から終りの状態 B までもっていく可逆過程を考えよう. ほとんどの場合，A から B へいく可逆過程として，多数のものが可能である. たとえば系の状態が (V, p) 図上に表わされる場合には，二点 A, B (系の始めと終りの状態) を結ぶ任意の連続曲線が，A から B までの一つの可能な可逆過程に対応する. 図 9 にはそのような過程を三つ示した.

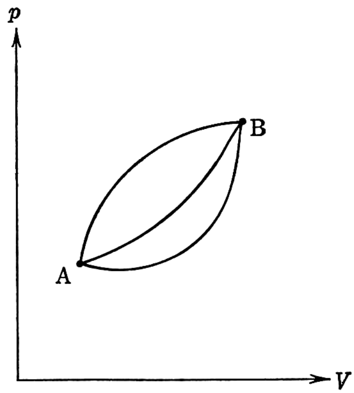


図 9

さて，A から B までのある可逆過程について，積分

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

を考えよう (dQ は系が温度 T において可逆的に吸収する熱量である). この**積分は A から B までのすべての可逆過程に対して同一である**こと，すなわち，**可逆過程に対する積分の値は過程の両端の状態 A, B にのみ依存し，過程自身にはよらない**ことを，以下で証明しよう.

この定理を証明するには，I と II を A から B までの二つの可逆過程とするとき (図 10 では状態を点で，過程を線で表わしてあるが，これは単に証明をみやすくするためである),

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T}\right)_{\rm I} = \left(\int_A^B \frac{dQ}{T}\right)_{\rm II} \tag{67}$$

を示さねばならない．ここで二つの積分は，それぞれ道 I および II に沿ってとる．

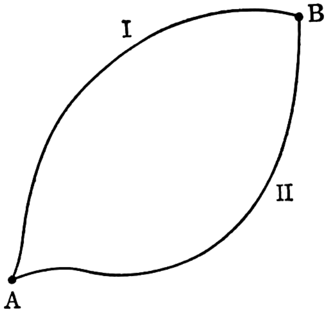


図 10

循環過程 AIBIIA を考えてみよう．これは二つの可逆過程から成るので，これ自身も可逆サイクルである．そこで(66)をこれに適用でき，したがって

$$\oint_{\rm AIBIIA} \frac{dQ}{T} = 0$$

である．この積分は二つの積分の和に分割できる：

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T}\right)_{\rm I} + \left(\int_B^A \frac{dQ}{T}\right)_{\rm II} = 0$$

この式の第二の積分は $-\left(\int_A^B \frac{dQ}{T}\right)_{\rm II}$ に等しい．というのは，II に沿った B から A までの過程と A から B までの過程において，dQ は符号を除いて同じ値をとるからである．それゆえ式 (67) が得られ，したがって定理は証明された．

(67) で表わされた性質によって，ある新しい (系の状態の) 関数を定義することが可能になる．この関数は **エントロピー** とよばれ，熱力学できわめて大きな重要性をもつものである．その定義はつぎのようになされる：

系のある平衡状態 O を任意に選び，これを **基準状態** とよぶ．A を別の平衡状態とし，可逆過程についてとった積分

$$S({\rm A}) = \int_O^A \frac{dQ}{T} \tag{68}$$

を考えてみよう．既にみたように，このような積分は状態 O と A にのみ

依存し，O から A までの特定の可逆過程には依存しない．ところで基準状態 O は固定してあるので，(68) は状態 A のみの関数といえる．この関数を状態 A のエントロピーとよぶ[2]．

さて，二つの平衡状態 A, B を考え，$S(\mathrm{A}), S(\mathrm{B})$ をこれらの状態のエントロピーとする．ここで

$$S(\mathrm{B})-S(\mathrm{A})=\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}\frac{dQ}{T} \tag{69}$$

を示そう．積分は状態 A から状態 B までの可逆過程についてとるものとする．

これを証明するのに，(69) の右辺の積分は，A から B までのすべての可逆過程に対し，同じ値をとることに注目する．そこで，まず A から基準状態 O への可逆過程を行ない，つぎに O から B への可逆過程を行なうという，二段階の可逆過程から成る特定の可逆過程を選んでもさしつかえない．こうして (69) の積分を，二つの積分の和として書くことができる：

$$\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}\frac{dQ}{T}=\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{O}}\frac{dQ}{T}+\int_{\mathrm{O}}^{\mathrm{B}}\frac{dQ}{T} \tag{70}$$

O から B までの過程は可逆であるから，定義 (68) により

$$S(\mathrm{B})=\int_{\mathrm{O}}^{\mathrm{B}}\frac{dQ}{T}$$

2)　エントロピーのこの定義を平衡状態に限る必要性は，O から A までの過程が可逆でなければならないという事実だけからくる．すなわち，過程は平衡状態の連続でなければならない．連続性を考えれば，始めと終りの状態 O と A もまた平衡状態でなければならない．

しかし多くの場合，非平衡状態に対してもエントロピーを定義することが可能である．たとえばいくつかの一様な部分から成る系を考え，それぞれの部分は異なる温度と圧力をもつが，各部分内では，温度と圧力は一様であるとする．もし，異なる部分が互いに直接接触しているとすれば，系は明らかに平衡にはない．熱が熱い部分から冷たい部分へ流れ，圧力の差は運動を引き起こすからである．しかし，各部分を熱の絶縁体かつ剛体でできた容器で囲めば，系は平衡にあり，そのエントロピーを決めることができるであろう．

である．さらに

$$\int_{A}^{O}\frac{dQ}{T}=-\int_{O}^{A}\frac{dQ}{T}=-S(\mathrm{A})$$

であり，この二つの値を (70) の右辺の積分に代入して，(69) を得る．Q. E. D.

エントロピーの定義 (68) には，ある基準状態 O を勝手に選んでおくことが必要である．もし O のかわりに別の基準状態 O′ を選べば，状態 A のエントロピーとして得られる新しい値 $S'(\mathrm{A})$ は，古い値 $S(\mathrm{A})$ と付加定数の差があるだけである．これは容易に証明できる:

O′ を新しい基準状態にとれば，定義により

$$S'(\mathrm{A})=\int_{O'}^{A}\frac{dQ}{T}$$

である．積分は O′ から A までの可逆過程について行なう．(69) をこの積分に適用すれば

$$S'(\mathrm{A})=S(\mathrm{A})-S(\mathrm{O'})$$

すなわち

$$S(\mathrm{A})-S'(\mathrm{A})=S(\mathrm{O'}) \qquad (71)$$

となる．ところで新しい基準状態 O′ は固定されているので，$S(\mathrm{O'})$ は定数である (すなわち，変数 (変状態) A にはよらない)．こうして (71) は，二つの異なる基準状態 O, O′ を用いたときの状態 A のエントロピーの差が定数であることを示している．

このように，エントロピーは付加定数だけを除いて定義されている．この不定性があっても，われわれがエントロピーの差を扱っている限りは困ることはない．しかし，いくつかの問題では，エントロピーの付加定数が大切な役割をする．後に，熱力学第三法則がエントロピーの定義を完結させ，エントロピー定数の決定をも可能にすることをみるであろう (第 VIII 章参照)．

ある無限小可逆過程を考え，その間にエントロピーは dS だけ変わり，

系は熱量 dQ を温度 T で受けとるとすれば，式(68)あるいは(69)から

$$dS=\frac{dQ}{T} \tag{72}$$

である．すなわち，無限小可逆過程におけるエントロピー変化は，系が吸収する熱量を系の温度で割れば得られる．

数部分から成る系のエントロピーは，多くの場合，各部分のエントロピーの和に等しい．これが正しいのは，系のエネルギーが各部分のエネルギーの和に等しく，かつ系が過程の間に行なう仕事が各部分が行なう仕事の和に等しい場合である．これらの条件は自明ではなく，満たされない場合もあることに注意しよう．たとえば二つの一様な物質から成る系の場合には，エネルギーが二つの物質のエネルギーの和で表わされるのは，二物質が接している場所における表面エネルギーが無視できるときのみである．表面エネルギーは，二物質が非常に細かく分かれてはいないときにのみ，無視できる．一般にはかなりの役割をすることもありうる．

簡単のため，われわれの系 s は二つの部分系 s_1, s_2 のみから成ると仮定しよう．s のエネルギー U は，s_1, s_2 のエネルギー U_1, U_2 の和に等しいものとする：

$$U=U_1+U_2$$

また，過程の間に s が行なう仕事 L は，L_1 と L_2 の和，すなわち s_1 と s_2 が行なう仕事の和に等しいものとする：

$$L=L_1+L_2$$

これらの仮定および(15)から，系 s が過程の間に受けとる熱量 Q は，二つの部分が受けとる熱量の和

$$Q=Q_1+Q_2$$

と書けることがわかる．これにより，エントロピーを定義する積分(68)を，部分系 s_1, s_2 のエントロピーを定義する二つの積分の和に分割することが

できる[3]:

$$S(\mathrm{A})=\int_{\mathrm{O}}^{\mathrm{A}}\frac{dQ}{T}=\int_{\mathrm{O}}^{\mathrm{A}}\frac{dQ_1}{T}+\int_{\mathrm{O}}^{\mathrm{A}}\frac{dQ_2}{T}$$

エントロピーのこの加算性により（加算性成立のための条件は満たされているとして），ある場合には，系が平衡状態になくてもその系のエントロピーを定義することが可能になる．それができるのは，与えられた系がいくつかの部分に分かれていて，各部分は（単独では）平衡状態にあるような場合である．この場合には各部分のエントロピーは定義でき，定義により，全系のエントロピーを各部分のエントロピーの和に等しいとおくのである[4]．

13. エントロピーの性質

系の二つの状態 A, B を考えよう．(69) から

$$S(\mathrm{B})-S(\mathrm{A})=\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}\frac{dQ}{T}$$

である．ただし積分は，A から B までのある可逆過程の上にとるものとしている．これに反し，積分を A から B まで，ある不可逆過程の上にとるとすれば，上式はもはや成り立たない．そのかわり，この場合には不等式

$$S(\mathrm{B})-S(\mathrm{A})\geqq\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}}\frac{dQ}{T} \tag{73}$$

が出ることを以下で示そう．

これを示すため，系をある不可逆過程 I に沿って A から B までもっていき，つぎにある可逆過程 R に沿って再び A に戻す (図 11 参照)．I と R を一緒にすれば，不可逆サイクル AIBRA となる．この不可逆サイ

3) 全体の系の基準状態 O および状態 A が与えられれば，系をつくる二つの部分についても，対応する状態が知られることに注意しよう．二つの部分系のこれらの状態を，同じ文字 O と A で示したのである．

4) いままでエントロピーについて示したすべての性質が，この一般化した定義にもあてはまることは容易に示せる．

クルに (65) を適用すれば

$$0 \geqq \oint_{\mathrm{AIBRA}} \frac{dQ}{T}$$

$$= \left(\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{dQ}{T}\right)_{\mathrm{I}} + \left(\int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} \frac{dQ}{T}\right)_{\mathrm{R}}$$

を得る．

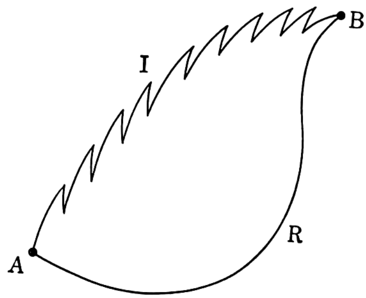


図　11

B から A までの可逆過程 R には (69) が適用できるので

$$\left(\int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} \frac{dQ}{T}\right)_{\mathrm{R}} = S(\mathrm{A}) - S(\mathrm{B})$$

である．これを前の不等式に代入して

$$0 \geqq \left(\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{dQ}{T}\right)_{\mathrm{I}} - [S(\mathrm{B}) - S(\mathrm{A})]$$

を得る．したがって A から B までの任意の型の過程に対し一般に

$$\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{dQ}{T} \leqq S(\mathrm{B}) - S(\mathrm{A})$$

であり，これは (73) にほかならない．Q. E. D.

完全に孤立した系に対しては，(73) は非常に簡単な形をとる．この場合は $dQ=0$ であるから

$$S(\mathrm{B}) \geqq S(\mathrm{A}) \tag{74}$$

が見いだされる． すなわち，**孤立系で起こるいかなる過程に対しても，終りの状態のエントロピーは始めの状態のエントロピーより小さくはなりえない．**過程が可逆ならば (74) で等号が成り立ち，系はエントロピーの変化を受けない．

はっきり理解してほしいのは，(74) という結果は孤立系にのみあてはまることである．外部の系の助けを借りれば，ある物体のエントロピーを減らすことも可能である．しかし両方の系全体をとれば，そのエントロピーは減少できない．

孤立系が，そのエネルギーと両立する範囲で最大のエントロピーをもつ

状態にあれば，その系はそれ以上いかなる変化も受けつけない．というのは，いかなる変化もエントロピーの減少をもたらすからである．こうして，**孤立系ではエントロピー最大の状態が最も安定な状態である**．孤立系では，すべての自発的変化はエントロピーを増す方向に起こる．このことを，二つの簡単な例で確かめることができる．

第一の例として，ある系の二つの部分 A_1, A_2 の間の，熱伝導による熱の交換を考える．T_1, T_2 をこの二部分の温度とし，$T_1 < T_2$ とする．熱は熱伝導により熱い物体から冷たい物体へ流れるので，物体 A_2 は熱量 Q を放出し，それを物体 A_1 が吸収する．こうして A_1 のエントロピーは $\frac{Q}{T_1}$ だけ変わり，A_2 のエントロピーは $-\frac{Q}{T_2}$ だけ変わる．したがって系全体のエントロピーの変化は

$$\frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2}$$

である．$T_1 < T_2$ であるからこの変化は明らかに正で，したがって全系のエントロピーは増加した．

第二の例として，摩擦による熱の生成を考える．この不可逆過程もエントロピーの増大をもたらす．系の中で摩擦により熱せられる部分は正の熱量を受けとり，そのエントロピーは増す．熱は仕事からくるのであり，系の他の部分からくるのではないから，このエントロピーの増加は系の他の部分におけるエントロピーの減少により相殺されることはない．

孤立系のエントロピーがいかなる過程においても決して減少しないという事実は，統計的見地からみればきわめて明快に説明できることである．ボルツマンは，熱力学的な系の状態のエントロピーは，その状態の確率と簡単な関係により結ばれていることを証明した．

われわれは前に，系の状態に関する力学的概念と熱力学的概念の間の差を強調しておいた．力学的状態を定義するには，系を構成する全分子の位

置と運動についての詳細な知識が必要である．一方，熱力学的状態は，温度，圧力，その他の少数のパラメーターだけを与えれば定義される．それゆえ，同一の熱力学的状態に多数の力学的状態が対応することになる．統計力学では，ある熱力学的状態に対し，これに対応する力学的状態の個数 π を割りあてる基準が与えられている（第 30 節をも参照せよ）．この個数 π は通常その熱力学的状態の確率とよばれている．もっとも，厳密にいえば，π はふつうの意味の確率に比例するだけである；確率自身は，π を可能な力学的状態の総数で割れば得られる．

ここで統計的考察にしたがい，孤立系で起こりうる自発的変化は，系を低い確率の状態から高い確率の状態へもっていくようなものだけであると仮定しよう．したがってこの系の最も安定な状態は，与えられた系の全エネルギーと両立する範囲で確率が最も高い状態であろう．

この仮定により，系の確率 π およびエントロピー S の両者の性質の間に対応がつくことになり，したがって両者の間に関数関係が存在するものと思われる．実際，ボルツマンはこの関数関係を確立し，

$$S = k \log \pi \tag{75}$$

を証明した．ここで k はボルツマン定数とよばれる定数で，気体定数 R とアボガドロ数 A の比

$$\frac{R}{A} \tag{76}$$

に等しい．

ここでは (75) の証明は与えない．しかし，S と π の間に関数関係

$$S = f(\pi) \tag{77}$$

が存在することを仮定すれば，エントロピーが確率の対数に比例することが証明できる．

二つの部分から成る系を考え，S_1, S_2 および π_1, π_2 をこれらの部分のエ

ントロピーおよび状態の確率とする．(77) から

$$S_1 = f(\pi_1)$$

$$S_2 = f(\pi_2)$$

となる．ところで全系のエントロピーは二つのエントロピーの和

$$S = S_1 + S_2$$

であり，全系の確率は二つの確率の積

$$\pi = \pi_1 \pi_2$$

である．これらの式と (77) から

$$f(\pi_1 \pi_2) = f(\pi_1) + f(\pi_2)$$

を得る．したがって関数 f は関数方程式

$$f(xy) = f(x) + f(y) \tag{78}$$

を満たさねばならない．

f のこの性質によりその形を決めることが可能になる．(78) は x と y のすべての値に対し成り立つので，ϵ を一次の微小量として $y=1+\epsilon$ とってもよい:

$$f(x + x\epsilon) = f(x) + f(1+\epsilon)$$

両辺をテイラーの定理で展開し，一次より高い項をすべて無視すれば

$$f(x) + x\epsilon f'(x) = f(x) + f(1) + \epsilon f'(1)$$

となる．

$\epsilon=0$ とおいて $f(1)=0$ がでる．ゆえに

$$x f'(x) = f'(1) = k$$

ここで k はある定数を表わす．あるいは

$$f'(x) = \frac{k}{x}$$

積分すれば

$$f(x) = k \log x + \text{const.}$$

(77) を思い出せば

$$S = k\log\pi + \text{const.}$$

となる．積分定数はゼロに等しいとおける．これが許される理由はエントロピーが付加定数までは定まっていないからである．[†] こうして(75)が得られた．

もちろん，はっきり理解してほしいのは，これはボルツマンの式(75)の証明にはなっていないことである．というのは，われわれは S と π の間に関数関係が存在するらしいことを示したにすぎず，その存在を証明してはいないからである．

14. 状態が ($\boldsymbol{V}, \boldsymbol{p}$) 図に表わされる系のエントロピー

この系に対しては，状態は三変数 p, V, T のうちの任意の二つにより定義される．T と V を独立変数(状態変数)に選べば，T, V が dT, dV だけ変わるような無限小変換において，系が受けとる熱 dQ は微分式(22)で与えられる：

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \tag{79}$$

これと(72)から

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \tag{80}$$

を得る．

dQ と dS に対するこの二つの微分式は，非常に重要な点で異なっている．一般論から，われわれは系の状態の関数 S が存在することを知っている．いまの場合，S は状態を定義する変数 T, V の関数である：

$$S = S(T, V) \tag{81}$$

したがって，(80)の右辺の微分式は二つの独立変数 T, V の関数の微分

† ここは，条件 $f(1)=0$ より const. $=0$ でなければならない，というべきであろう(訳注)．

である.

一般に，二つの変数 x,y の微分式

$$dz=M(x,y)dx+N(x,y)dy \tag{82}$$

が x と y のある関数の微分であるとき，これを完全微分という. したがって (80) は独立変数 T,V の完全微分であるといってよい.

周知のように，dz が完全微分であれば，M と N はつぎの式を満たさなければならない:

$$\frac{\partial M(x,y)}{\partial y}=\frac{\partial N(x,y)}{\partial x} \tag{83}$$

この条件が満たされるときは，(82) を積分してこれを満足する関数を見いだすことが可能である. そうでないときは，そのような関数は存在せず，dz を x,y の関数の微分と考えることはできない. この場合には，(x,y) 面の二点を結ぶ道に沿った (82) の積分は，この二点 (積分の限界) に依存するだけでなく，二点を結ぶ道にも依存する.

二つの微分式 (79) と (80) についていえば，dS が完全微分であることはすでに注意した. (V,p) 図上に二状態 A, B を考え，これを二つの異なる可逆過程 I, II で結び (図 12 参照)，dS を二つの道 I, II に沿って積分すれば，どちらの場合も同じ結果，すなわち $S(\mathrm{B})-S(\mathrm{A})$ を得る. 一方，dQ をこの二つの異なる道に沿って積分すれば二つの結果 Q_1, Q_2 を得るが，これは一般には等しくない. このことは，熱力学第一法則 (15) を過

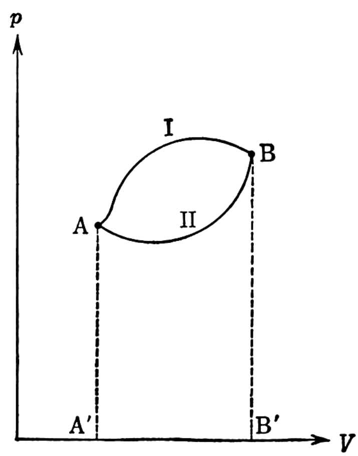


図 12

程 I, II に適用すれば容易に示すことができる．すなわち，

$$Q_{\mathrm{I}}=U(\mathrm{B})-U(\mathrm{A})+L_{\mathrm{I}}$$

$$Q_{\mathrm{II}}=U(\mathrm{B})-U(\mathrm{A})+L_{\mathrm{II}}$$

であり，この二式の差をとれば

$$Q_{\mathrm{I}}-Q_{\mathrm{II}}=L_{\mathrm{I}}-L_{\mathrm{II}}$$

を得る．L_{I} と L_{II} はそれぞれ面積 AIBB′A′A と AIIBB′A′A で与えられる．この二つの面積の差は面積 AIBIIA に等しいので，$L_{\mathrm{I}}-L_{\mathrm{II}}$，したがってまた $Q_{\mathrm{I}}-Q_{\mathrm{II}}$ は，一般にはゼロと異なることがわかる．こうして (79) は完全微分ではなく，系の状態の関数 Q なるものを見いだすことはできない．もし——近代熱力学の発展以前に仮定されていたように——熱流体が本当に存在するならば，系の状態の関数 Q を見いだせるはずだということに注意しよう．

以上の考察の例として，1 モルの理想気体に対する dQ および dS の表式を考えよう．(30) から

$$dQ=C_V dT+p\,dV$$

であり，状態方程式 $pV=RT$ を使って p を消去すれば

$$dQ=C_V dT+\frac{RT}{V}dV \tag{84}$$

となる．この表式は完全微分ではない； 条件 (83) が満たされないことは直ちに確かめられる．つぎに式 (84) と (72) から

$$dS=\frac{dQ}{T}=\frac{C_V}{T}dT+\frac{R}{V}dV \tag{85}$$

を得る．今度は条件 (83) が満たされるので，この表式は完全微分である.†

(85) を積分して

$$S=C_V\log T+R\log V+a \tag{86}$$

† dQ, dL が完全微分でないことを示すため，これらを $d'Q$, $d'L$ と表わし，完全微分である dV, dT, dU, dS などとの差を強調することが多い (訳注).

を得る. a は積分定数である. エントロピーの定義 (68) にしたがい，この付加定数は不定のまま残る (しかしながら，第 32 節を参照せよ).

1 モルの理想気体に対するエントロピーの式 (86) は，V に状態方程式から得られる値 $V=\frac{RT}{p}$ を入れて変形できる. (33) を思い出せば，

$$S=C_p\log T-R\log p+a+R\log R \tag{87}$$

を得る.

一般の場合に戻ると，状態が変数 T, V で定義される任意の物質に対し，エントロピーの微分として式 (80) が得られる. 条件 (83) をこの式に適用する:

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}+p\right)\right]$$

しばらくは独立変数として常に T と V を用いるので，添字 V, T は省いてある. 上式の偏微分を実行し項を集めると，つぎの重要な結果を得る:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p \tag{88}$$

(88) の応用として，状態方程式 $pV=RT$ にしたがう物質について，そのエネルギー U は温度のみの関数で体積にはよらないことを示そう. 前にみたように，このことはジュールにより実験的に立証されたのであるが，この結果が状態方程式の直接の帰結として得られるのは興味あることである.

表式 $p=\frac{RT}{V}$ を (88) に代入すれば，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V}\right)-\frac{RT}{V}=0$$

が得られ，U が V に依存しないことが証明された.[5]

5) この結果は，第 5 節で説明したジュールの実験と完全に独立ではないことに注意しよう. 実際，気体温度計の温度 T と熱力学的温度 θ が同等であることの証明 (第 9 節) は，ジュールの実験の結果に基づいていた.

独立変数として T, V のかわりに T, p あるいは p, V を選べば，(88) と実質的には等価な二つの式を得る．たとえば T と p を状態変数にとれば，dQ は (23) で与えられる．$dS=\frac{dQ}{T}$ は完全微分であるから，(83) を用いて容易に次式を得る:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=-p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{89}$$

同様に p と V を独立変数にとれば，式 (24) と (83) から次式を得る:

$$T=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p\right]\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V-\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \tag{90}$$

15. クラペイロンの式

この節では式 (88) を，飽和蒸気，すなわち液体とその蒸気が平衡にある系に適用しよう．

一端にピストンがついたシリンダーに液体を入れる．液体の表面とピストンの面との間の空間は飽和蒸気で満たされ，その圧力 p は蒸気の温度にのみ依存し，蒸気の体積には依存しない．

この液体－蒸気系の (V, p) 表示における等温線は，つぎのようにして得られる: 温度は一定に保ったまま，ピストンをもち上げて蒸気の体積を増加させる．この結果，蒸気圧を不変に保つため液体の一部が蒸発する．こうして，十分な液体が残っている限り，系の体積を増しても圧力は変わらない．したがって，液体とその蒸気が平衡にあるような混合物に対しては，その等温線は圧力一定の線であり，それゆえ V 軸に平行である．その様子は図 13 の点線内部の領域に示されている．

体積が増加して液体が全部蒸発してしまうと，それ以上の体積の増加は図 13 に示したように圧力の減少をもたらす．これは気体の場合と同様である．

温度を一定に保ったまま今度は系を圧縮すれば，圧力が増していき最後

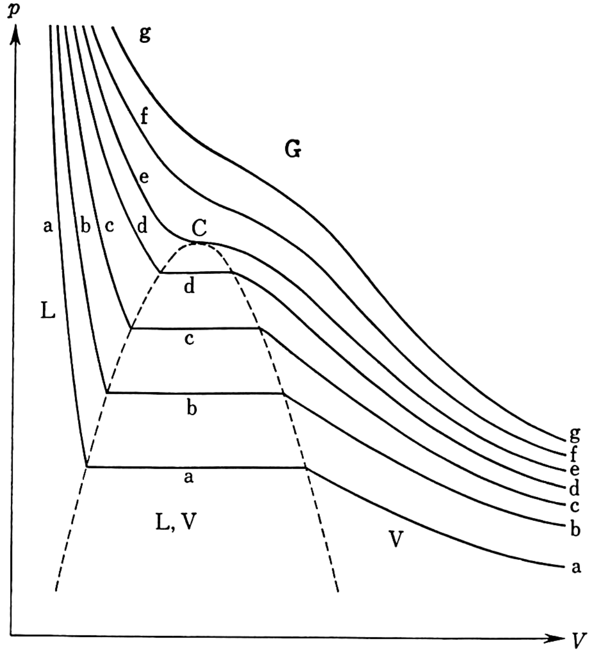


図 13

にその温度における飽和蒸気圧に等しいところまで達する．この点からはそれ以上の体積の減少は圧力の増加を起こさない．そのかわりに蒸気の一部が凝縮し圧力は不変に保たれる（等温線の水平部分）．

体積が減少して物質が全部液体状態になってしまうと，それ以上の圧縮は圧力の非常に大きな増加を伴う．これは液体がきわめて低い圧縮率をもつためである．したがってこの部分の等温線は図にあるように非常に急な勾配をもっている．

図 13 に，いま論じたような等温線がいくつかの温度に対し描いてある（線 a, b, c, d）．図からわかるように，等温線の水平部分の長さ（すなわち，与えられた温度において，液体と蒸気が平衡して共存できる体積の範囲）

は温度が増すにつれて減少し，最後に等温線 ee において長さが無限小（すなわち水平変曲点）となる．この等温線 ee を **臨界等温線** とよび，その温度 T_c を **臨界温度** とよぶ．水平変曲点に対応する体積 V_c と圧力 p_c を，**臨界体積**，**臨界圧力** とよび，V_c，p_c，T_c に対応する状態を系の **臨界状態**（または **臨界点**）とよぶ．

臨界温度より上の温度では等温線は単調減少関数で不連続はない．非常に高温では等温線は直角双曲線に移行する．これは，非常に高温の領域では，物質の性質は理想気体の性質にだんだん似てくるからである．

図の点線および臨界等温線 ee は，(V, p) 面を四区域に分ける：液体状態に対応する区域 L; 液体と飽和蒸気の混合物に対応する区域 L, V; 不飽和蒸気に対応する区域 V; および気体に対応する区域 G である．

ここで式 (88) を，液体－蒸気系（図 13 の領域 L, V）に適用する．この領域では，液体および蒸気の圧力と密度は温度にのみ依存する．v_1, v_2 をそれぞれ液体および蒸気の比容（単位質量あたりの体積，すなわち密度の逆数）とし，u_1, u_2 を比エネルギー（単位質量あたりのエネルギー）とする．p, v_1, v_2, u_1, u_2 などの量はすべて温度のみの関数である．m を物質の全質量，m_1, m_2 をそれぞれ液体部分および蒸気部分の質量とすれば

$$m = m_1 + m_2$$

である．同様に，系の全体積と全エネルギーは

$$V = m_1 v_1(T) + m_2 v_2(T)$$

$$U = m_1 u_1(T) + m_2 u_2(T)$$

である．

ここで系の物質を dm だけ液体状態から蒸気状態へ移すような等温過程を考え，その結果系の全体積は dV だけ，全エネルギーは dU だけ変わるものとする．過程の後では $(m_1 - dm)$ グラムの液体と $(m_2 + dm)$ グラムの蒸気が存在し，したがって全体積は

$$V+dV=(m_1-dm)v_1(T)+(m_2+dm)v_2(T)$$
$$=V+\{v_2(T)-v_1(T)\}dm$$

に等しく，すなわち

$$dV=\{v_2(T)-v_1(T)\}dm \qquad (91)$$

である．

同様に，全エネルギーは

$$dU=\{u_2(T)-u_1(T)\}dm \qquad (92)$$

だけ変化する．第一法則，すなわち式 (21) から

$$dQ=dU+p\,dV$$
$$=dm\{u_2-u_1+p(v_2-v_1)\}$$

あるいは

$$\frac{dQ}{dm}=u_2-u_1+p(v_2-v_1)=\lambda \qquad (93)$$

を得る．

式 (93) は，1 グラムの液体を温度一定のもとで蒸発させるのに必要な熱量を表わし，蒸発の潜熱 λ とよばれる．λ の値は液体ごとに異なり，また温度にも依存する．水の場合は，沸点および標準圧力において，$\lambda=540$ cal/g である．

式 (91) と (92) は等温過程に関するものであるから，その比 $\dfrac{dU}{dV}$ は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{u_2(T)-u_1(T)}{v_2(T)-v_1(T)}$$

あるいは (93) を用いて

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{\lambda}{v_2-v_1}-p$$

を与える．

この式を (88) と比較し，われわれの系では圧力は T のみの関数なので $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ を $\dfrac{dp}{dT}$ と書くことにすれば，

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T(v_2-v_1)} \tag{94}$$

が得られる．これを **クラペイロンの式** とよぶ．

クラペイロンの式の応用例として，沸点および標準圧力における，水蒸気の $\dfrac{dp}{dT}$ を計算しよう．この例では

$$\lambda=540\,\mathrm{cal/g}=2260\times10^7\,\mathrm{erg/g}$$

$$v_2=1677,\qquad v_1=1.043$$

$$T=373.1$$

であり，これらの数値を (94) に代入して

$$\frac{dp}{dT}=3.62\times10^4\ \mathrm{dyne/cm^2\cdot deg}=2.7\ \mathrm{cm\,Hg/deg}$$

を得る．

クラペイロンの式で v_1 を v_2 にくらべ無視できると仮定し，またこの蒸気は理想気体の状態方程式を満たすとして v_2 を計算すれば，$\dfrac{dp}{dT}$ に対する近似式が得られる．

1 グラムの蒸気に対しては式 (6) から

$$pv_2=\frac{R}{M}T \tag{95}$$

である (M は蒸気の分子量)．そこで式 (94) は

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda M}{RT^2}p \tag{96}$$

あるいは

$$\frac{d\log p}{dT}=\frac{\lambda M}{RT^2} \tag{97}$$

となる．

沸点における水蒸気に対しては，この式は $\dfrac{dp}{dT}=3.56\times10^4$ を与える．これは正確な計算から得られた値 3.62×10^4 と非常によく一致している．

気化熱 λ がひろい温度範囲にわたって一定であると仮定すれば，(97)

は積分できて，

$$\log p = -\frac{\lambda M}{RT} + \text{const.}$$

すなわち

$$p = \text{const.}\, e^{-\frac{\lambda M}{RT}} \qquad (98)$$

が得られる．この式は蒸気圧が温度によって変わる様子を大まかに示すものである．

われわれは液体－蒸気系に対してクラペイロンの式を導いたが，同じ式が物質のすべての状態変化に適用できる．例として，クラペイロンの式を固体の融解に適用しよう．与えられた圧力のもとでは固体は一定の温度において融解し，この温度は固体にかかる圧力とともに変化する．ゆえに固体－液体系において，固体状態と液体状態が平衡して共存できる圧力は温度の関数である．ここで (94) を用いてこの関数の微係数を計算しよう．この場合は，λ, v_1, v_2 はそれぞれ融解熱，固体の比容，液体の比容を表わす．

氷の融解を例にとれば，

$$\lambda = 80\,\text{cal/g} = 335 \times 10^7\,\text{erg/g}$$

$$v_1 = 1.0907\,\text{cm}^3/\text{g}$$

$$v_2 = 1.00013\,\text{cm}^3/\text{g}$$

$$T = 273.1$$

である．これらの値を (94) に代入すれば，

$$\frac{dp}{dT} = -1.35 \times 10^8\,\text{dyne/cm}^2\cdot\text{deg} = -134\,\text{atm/deg}$$

を得る．すなわち圧力が 134 気圧増すと氷の融点は 1° 下がる．

とくに注意してほしいのは，圧力の増加によって氷の融点が下がることである．この点で水は大多数の物質とふるまいを異にする．（ほとんどの物質では，圧力の増加によって融点は上がる．）氷のこの特異なふるまいは，氷が水より密度が小さいことに起因している．それに対しほかのほとんど

の場合には，固体は液体より大きな密度をもっている．

氷の融点が圧力により下がるという事実は，地球物理学ではかなりの重要性をもっている．というのは，この現象が氷河の運動を可能にしているからである．氷塊が氷河の河床で岩にぶつかると，氷の岩に対する高い圧力でその点における氷の融点が下がり，その結果岩の片側で氷が融ける．圧力が除かれれば直ちに再び氷結し，このようにして氷塊は障害物のまわりを非常にゆっくり流れることができるのである．

16. ファン＝デル＝ワールス方程式

理想気体の特性方程式は，高温・低圧においては実在気体の様子をかなりよく表わしている．しかし，気体が凝縮の近くにあるような温度・圧力のもとでは，理想気体の法則からの重要なずれが認められる．

実在気体の様子を表わすのにこれまで多くの方程式が導入されたが，その中でとくに興味があるのはファン＝デル＝ワールスの方程式である．というのは，この方程式が簡単であり，かつ広範囲の温度・圧力にわたって多くの物質の様子を満足に記述するからである．

ファン＝デル＝ワールスは，(分子)運動論に基づき，分子の大きさと分子間の凝集力を第一近似までとり入れた考察から，彼の方程式を導いた．彼の状態方程式は (1 モルの物質に対して書くと)

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad (99)$$

であり，a と b は与えられた物質に固有な定数である．$a=b=0$ では式 (99) は理想気体の特性方程式に戻る．b の項は分子の有限な大きさによる効果を表わし，$\frac{a}{V^2}$ の項は分子間凝集力の効果を表わす．

図 14 にファン＝デル＝ワールス状態方程式から計算した等温線が数本描いてある．これを図 13 の等温線とくらべると多くの類似点がみられる．ど

ちらの場合にも，水平変曲点 C をもつ等温線が一本存在する．これは臨界等温線で，変曲点が臨界点である．臨界温度から上の等温線は両図で似た様子を示している．ところが臨界温度より下の等温線には差がみられる．ファン＝デル＝ワールス等温線は極小と極大を一つずつもつ連続曲線であるが，それに対して図 13 の等温線は二つの折れ曲がり点をもち，ファン＝デル＝ワールス等温線が極大・極小をとる領域で，こちらは水平である．

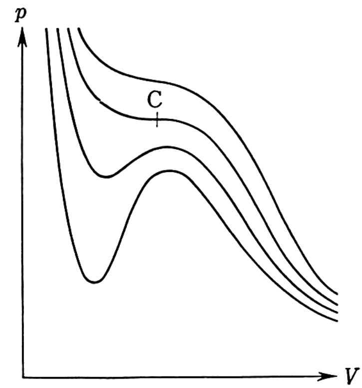


図 14

図 13 の領域 L, V で二組の等温線が定性的に異なるふるまいをする理由は，図 13 の等温線の水平部分上の点は（ここでは物質が液体と蒸気に分離するため）一様な状態には対応しないからである．不飽和蒸気を等温的に圧縮して，飽和蒸気圧に達した後さらに体積を減少させれば，一般には蒸気の一部分の凝縮が起こり圧力はそれ以上増加しない．これは図 13 の等温線にあたる．しかしもし蒸気をきわめておだやかに圧縮し，かつ蒸気にほこりの粒子がはいらぬようにしておけば，凝縮が始まらないうちに飽和蒸気圧よりかなり高い圧力まで達することができる．この状態が実現されるとき，蒸気は過飽和であるという．しかし過飽和状態は不安定で，わずかに乱されただけで凝縮が起こり，系は液体部分と蒸気部分をもつ安定な状態へ移行する．

われわれの議論にとってこの不安定状態が重要なのは，飽和蒸気の領域において一様な状態も存在可能なことをこれが例証しているからである．われわれは，ファン＝デル＝ワールス等温線 ABCDEFG (図 15) の BCDEF

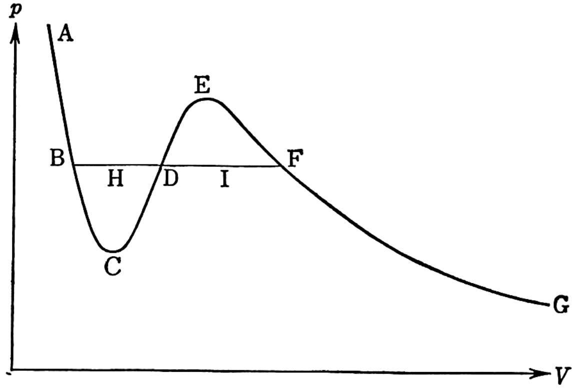


図 15

部分はこの不安定状態を表わし，一方，不連続な等温線 ABHDIFG の水平部分 BF は安定な液体－蒸気状態を表わすものと仮定する．ファン＝デル＝ワールス等温線上のすべての不安定状態が実現できるものならば，連続的な等温過程によって蒸気（等温線の FG 部分）から液体（BA 部分）へ移行できることになろう．

さて，あるファン＝デル＝ワールス等温線が与えられたとき，この温度における飽和蒸気の圧力を決めたい；あるいは幾何学的にいえば，液体－蒸気状態に対応する水平区間 BF を V 軸からどれだけ上にひくべきかを決めたいのである．以下で，V 軸からの距離は，面積 BCDH と DIFE が等しくなるようにとるべきことを証明しよう．

これを証明するため，ある系が可逆等温サイクルの間に行なう仕事は常にゼロであることをまず示す．(16) から，サイクルの間に系が行なう仕事は，系が吸収する熱に等しい．ところで，可逆サイクルに対しては (66) が成り立ち，いまの場合サイクルは等温的であるから，(66) の積分記号内から $\frac{1}{T}$ をとり去ることができる．そこで式 (66) は，サイクルの間に吸収される全熱量がゼロであること，したがってなされる仕事の総量がゼロで

あることを示している.

ここで可逆等温サイクル BCDEFIDHB (図 15) を考えよう. このサイクルの間になされる仕事はサイクルの面積で測られるが, これはゼロでなければならない. ところで DEFID は時計回りなのでその面積は正であり, 他方 BCDHB は反時計回りで負の面積をもつ. サイクル BCDEFIDHB の全面積はゼロであるから, 二つのサイクル BCDHB と DEFID の面積の絶対値は等しい. Q.E.D.

上の証明に対してつぎの反論が出るかもしれない: 等温サイクル BCDHB の面積は明らかにゼロでないから, 可逆等温サイクルで行なわれる仕事が常にゼロであるというのは正しくない. この反論に対する答は, サイクル BCDHB は可逆ではないということである.

これをみるためには, 図の点 D はこれをファン＝デル＝ワールス等温線 BCDEF 上の点と考えるか, あるいは液体－蒸気等温線 BHDIF 上の点と考えるかによって, 二つの異なる状態を表わすことに注意しよう. D が表わす体積と圧力はどちらの場合も同じであるが, ファン＝デル＝ワールス等温線の場合には D は不安定で一様な状態を表わし, 一方, 液体－蒸気等温線の場合には, D は液体と蒸気から成る安定な一様でない状態を表わす. サイクル BCDHB を行なうときには, ファン＝デル＝ワールス等温線上の状態 D から液体－蒸気等温線上の状態 D へ移るのであるが, 液体－蒸気状態 D がファン＝デル＝ワールス状態 D より安定であるため, この乗り移りは不可逆である (逆方向に自発的に起こることはない). こうしてサイクル BCDHB そのものも不可逆となり, したがって面積がゼロになる必要はない.

ある物質の臨界値 T_c, V_c, p_c は, その物質のファン＝デル＝ワールス方程式の中の定数 a, b によって表現できる.

ファン＝デル＝ワールス方程式 (99) は, p と T が与えられたときは, V

について三次の方程式である．したがって与えられた T と p のもとで，一般に三つの異なる V の根がある．しかし臨界等温線 $T=T_c$ は水平変曲点を $p=p_c$, $V=V_c$ においてもつ；すなわち臨界等温線と水平線 $p=p_c$ は三次の接触をする． それゆえ (99) で $p=p_c$, $T=T_c$ とおいて得られる V の三次方程式は三重根 $V=V_c$ をもつ．この三次方程式はつぎの形に書くことができる：

$$p_c V^3-(p_c b+RT_c)V^2+aV-ab=0$$

V_c がこの方程式の三重根であるから，左辺は $p_c(V-V_c)^3$ という形のはずである．ゆえに比較により

$$V_c{}^3=\frac{ab}{p_c};\quad 3V_c{}^2=\frac{a}{p_c};\quad 3V_c=\frac{p_c b+RT_c}{p_c}$$

が見いだされる．この三式を V_c, p_c, T_c についてとけば，

$$V_c=3b;\quad p_c=\frac{a}{27b^2};\quad T_c=\frac{8}{27}\frac{a}{Rb} \tag{100}$$

を得る．これが臨界値を定数 a, b で表わしたものである．

注目に値するのは，もし V_c, p_c, T_c を体積，圧力，温度の単位にとれば，ファン＝デル＝ワールス方程式はすべての物質に対して同じ形をとることである．すなわち

$$\mathfrak{P}=\frac{p}{p_c};\quad \mathfrak{V}=\frac{V}{V_c};\quad \mathfrak{T}=\frac{T}{T_c}$$

とおき (100) を用いれば，(99) から

$$\left(\mathfrak{P}+\frac{3}{\mathfrak{V}^2}\right)\left(\mathfrak{V}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\mathfrak{T} \tag{101}$$

を得る．

この方程式は数係数のみを含むので，すべての物質に対し同一である．$\mathfrak{P}, \mathfrak{V}, \mathfrak{T}$ の同じ値によって定義される（いろいろな物質の）状態は **対応状態** とよばれ，(101) はしばしば“ファン＝デル＝ワールスの対応状態方程式”とよばれる．

第 14 節においてわれわれはつぎのことを示した：ある物質が理想気体の状態方程式 $pV=RT$ にしたがうならば，そのエネルギーは温度にのみ依存し体積には依存しないことが，熱力学的に導かれる．この結果は理想気体に対してのみ正しく，実在気体では U は体積にも依存する．

(99) から

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \tag{102}$$

が出る．これと (88) から

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\right\}-\frac{RT}{V-b}+\frac{a}{V^2}=\frac{a}{V^2}$$

が与えられる．この式を（T は一定に保ったまま）V について積分すれば

$$U=-\frac{a}{V}+f(T) \tag{103}$$

を得る．積分定数は V についてのみ定数であり，T についてはある関数である．(103) の第一項 $-\dfrac{a}{V}$ は分子間の凝集力のポテンシャルエネルギーを表わす．

熱力学のみによっては $f(T)$ をこれ以上決めることはできない．これを決めるには比熱についてのデータが必要である．たとえば，定積分子熱（定積モル比熱）C_V が一定であると仮定してみよう．すると式 (25) と (103) から

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=f'(T)$$

を得る．積分して

$$f(T)=C_VT+w$$

が得られる．w は定数である．そこで式 (103) は

$$U=C_VT-\frac{a}{V}+w \tag{104}$$

となる．

このエネルギーの表式を用いれば，1 モルのファン＝デル＝ワールス気

体のエントロピーは容易に計算できる．式 (21), (72), (102), (104) から

$$dS=\frac{dQ}{T}=\frac{1}{T}(dU+pdV)$$

$$=\frac{1}{T}\left(C_VdT+\frac{a}{V^2}dV\right)+\frac{1}{T}\left(\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\right)dV$$

$$=C_V\frac{dT}{T}+R\frac{dV}{V-b}$$

が得られ，積分すれば

$$S=C_V\log T+R\log(V-b)+\text{const.} \tag{105}$$

を得る．この式と理想気体のエントロピーの表式 (86) の類似に注意しよう．

第6節で定義したように，断熱過程とは，ある可逆過程でその間系が熱的に絶縁されているものである．したがって，断熱過程に沿っては $dQ=0$ で，(72) から $dS=\frac{dQ}{T}=0$，あるいは $S=$const. である．すなわち系が断熱過程を行なっても，そのエントロピーは一定のままである．この理由で，断熱過程を **等エントロピー的** とよぶことがある．

ファン＝デル＝ワールス気体の断熱過程の式は，(105) でエントロピーを一定とおけば直ちに得られる．すなわち

$$C_V\log T+R\log(V-b)=\text{const.}$$

あるいは

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_V}}=\text{const.} \tag{106}$$

である．このファン＝デル＝ワールス気体の断熱線の式は，理想気体の断熱線の式 (38) と非常によく似ている．

問題

1. 1,000 g の水を氷点から沸点まで上げるときのエントロピー変化はどれだけか.(一定の比熱＝1 cal/g・deg を仮定せよ.)

2. ある物体がつぎの状態方程式にしたがう:

$$pV^{1.2}=10^{9}T^{1.1}$$

一定の体積 100 l をもつ容器内でその熱容量を測定すると, この条件のもとでは熱容量は一定で 0.1 cal/deg に等しいことが示された. この系のエネルギーとエントロピーを T と V の関数として求めよ.

3. エチルアルコール (C_2H_6O) の沸点は 78.3°C, 気化熱は 855 joule/g である. 沸点における $\dfrac{dp}{dT}$ を求めよ.

第V章

熱力学ポテンシャル

17. 自由エネルギー

純粋に力学的な系では，ある過程の間に外部に対し行なわれる仕事 L は，系のエネルギーの変化 ΔU のマイナスに等しい．すなわち

$$L=-\Delta U \tag{107}$$

熱力学的な系の場合には，行なわれた仕事とエネルギー変化の間にこのような簡単な関係はない．というのは，系と外界の間で，熱の形でのエネルギー交換が可能だからである．実際，上の関係のかわりに熱力学第一法則 (15) があり，それは

$$L=-\Delta U+Q \tag{108}$$

の形に書くことができる．

多くの場合，熱力学的な系の過程は，系が外界と熱的に接触している間に起こり，したがって系と外界の間に熱の交換がありうる．この場合，系が外界から熱を吸収するか，それとも外界に熱を放出するかによって，L は $-\Delta U$ より大きくも小さくもなりうる．

さてわれわれの系 s は，全体が (一定の) 温度 T にある外界と熱的に

接触しているものとする．この系が始めの状態 A から終りの状態 B まで行なうある過程を考えよう．不等式 (73) をこの過程に適用すれば

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leqq S(B)-S(A)$$

である．系は温度一定の一つの熱源だけから熱を受けとるので，積分記号の中から $\frac{1}{T}$ をとり出すことができ，

$$Q=\int_A^B dQ \leqq T\{S(B)-S(A)\} \tag{109}$$

を得る．

こうして系が外界から受けとりうる熱量の上限が得られた．A から B までの過程が可逆ならば，(73) で等号が成り立ち，したがって (109) でも等号が成り立つ．この場合には，(109) は過程の間に系が受けとる熱量そのものを与える．

式 (108) と (109) から，$\varDelta U=U(B)-U(A)$ とおいて，

$$L \leqq U(A)-U(B)+T\{S(B)-S(A)\} \tag{110}$$

が得られる．この不等式は，A から B までの過程において得られる仕事量の上限を与える．過程が可逆ならば等号が成り立ち，なされる仕事はこの上限に等しい．

ここで，始めと終りの状態 A, B の温度が同じでかつ外界の温度 T に等しいものとする．系の状態の関数 F をつぎのように定義する:

$$F=U-TS \tag{111}$$

この関数 F は系の **自由エネルギー** とよばれるが，これにより (110) を

$$L \leqq F(A)-F(B)=-\varDelta F \tag{112}$$

の形に書くことができる．(112) でも，過程が可逆ならば等号が成り立つ．

式 (112) の内容を言葉でいえばつぎのようになる:

系が始めの状態 A から終りの状態 B まで可逆過程を行なうとして，この両状態とも外界の温度と等しい温度をもつならば，そして系は過程の間

に外界とのみ熱を交換するならば，過程の間に系が行なう仕事は，系の自由エネルギーの減少に等しい．過程が不可逆なときは，系の自由エネルギーの減少は系が行なう仕事の上限だけを与える[1)]．

式 (112) を，純粋に力学的な系に対してのみ成り立つ関係 (107) とくらべてみると，(外界と熱を交換しうる) 熱力学的な系における自由エネルギーは，力学的な系におけるエネルギーに対応した役割を果たすことがわかる．おもな差は，(107) では常に等号が成り立つのに対し，(112) では等号は可逆過程に対してのみ成り立つことである．

ここで，外界から (熱的にではなく) 力学的に絶縁 (隔離) されている系を考える．その意味は，系と外界との間で仕事の形によるエネルギー交換は不可能ということである．したがって，この系は等積過程しか行なえない．

もし系のすべての部分の圧力が同一で，また系がなす仕事はこの圧力が壁におよぼす力だけによって行なわれるとすれば，体積不変の容器に入れればこの系は力学的に隔離される．ほかの場合には，力学的隔離にはもっと複雑な装置を要するだろう．

われわれの系は力学的には隔離されているが，熱的には外界と接触していてその温度は外界の温度 T に等しいものと仮定する．この系のいかなる変化に対しても $L=0$ であり，したがって (112) から

$$0 \leqq F(\mathrm{A})-F(\mathrm{B})$$

あるいは

---

1) この結果はつぎのように述べられることが多い:

系が等温過程を行なうとき，系がなす仕事 L は，その自由エネルギーの変化 ΔF の符号を変えたものを決して越えない．過程が可逆ならば，L は $-\Delta F$ に等しい．

われわれの結果は，より一般的である．というのは，それが成り立つのは等温過程だけではなく，熱の交換がいつも同じ温度 T をもつ外界とだけ行なわれさえすれば，中間状態では系が T と異なる温度をもつような過程に対しても成り立つからである．

$$F(\mathrm{B}) \leqq F(\mathrm{A}) \tag{113}$$

が得られる．すなわち，もし系が温度 T の外界と熱的接触をもち，また力学的には孤立していて，外部に仕事をする(またはされる)ことがないとすれば，この系の自由エネルギーは過程の間に増加することはできない．

この事実の結果として，**もし自由エネルギーが最小値をとっていれば，系は安定平衡の状態にある**．なぜならば，いかなる変化も自由エネルギーの増加をもたらすことになるが，これは (113) に矛盾するからである．力学的な系の場合には，ポテンシャルエネルギーが最小値をとるところで安定な平衡が存在するのであった．剛体の容器で囲まれ外界と同じ温度をもつ系の場合の安定平衡の条件が自由エネルギー最小ということから，自由エネルギーはしばしば“定積熱力学ポテンシャル”とよばれる．しかし厳密にいえば，(113) が成り立つための条件は単に容器の体積が一定というだけではなく，系が外部に仕事をしないということも必要なのである．しかし系が一様な圧力のもとにあるときには，この二つの条件は等価である．

さて，ある系が温度 T において状態 A から状態 B まで行なう等温過程 I，および温度 $T+dT$ において二つの状態 A′, B′ の間で行なう等温過程 II を考えよう．A′ は A から無限小過程で得られるが，その間温度は dT だけ上昇し，外部への仕事はなされないものとする．もし系がいたるところ一様な圧力のもとにあれば，上の条件は A と A′ の体積が等しければ満たされる(等積過程)．同様に，B から B′ への無限小過程の間にも仕事はなされないものとする．

L と $L+dL$ を，それぞれ過程 I および II から得ることができる仕事量の最大値としよう．すると

$$L = F(\mathrm{A}) - F(\mathrm{B}) \tag{114}$$

$$L + dL = F(\mathrm{A}') - F(\mathrm{B}')$$

あるいは

$$\frac{dL}{dT}=\frac{dF(\mathrm{A})}{dT}-\frac{dF(\mathrm{B})}{dT} \tag{115}$$

を得る．ここで，$dF(\mathrm{A})$, $dF(\mathrm{B})$ はそれぞれ $F(\mathrm{A}')-F(\mathrm{A})$, $F(\mathrm{B}')-F(\mathrm{B})$ を表わす．ところで

$$F(\mathrm{A})=U(\mathrm{A})-TS(\mathrm{A})$$

であり，両辺の微分をとれば

$$dF(\mathrm{A})=dU(\mathrm{A})-TdS(\mathrm{A})-dTS(\mathrm{A}) \tag{116}$$

となる．

A から A′ への過程で仕事は行なわれないので，系がこの無限小過程の間に受けとる熱量は，(15) により

$$dQ_{\mathrm{A}}=dU(\mathrm{A})$$

であり，(72) から

$$dS(\mathrm{A})=\frac{dQ_{\mathrm{A}}}{T}=\frac{dU(\mathrm{A})}{T}$$

である．そこで式 (116) は

$$\frac{dF(\mathrm{A})}{dT}=-S(\mathrm{A})=\frac{F(\mathrm{A})}{T}-\frac{U(\mathrm{A})}{T}$$

を与える．

同様にして

$$\frac{dF(\mathrm{B})}{dT}=-S(\mathrm{B})=\frac{F(\mathrm{B})}{T}-\frac{U(\mathrm{B})}{T}$$

が得られる．こうして式 (114) と (115) から

$$L-T\frac{dL}{dT}=-\Delta U \tag{117}$$

が見いだされる．ここで $\Delta U=U(\mathrm{B})-U(\mathrm{A})$ は，A から B への過程がもたらすエネルギーの変化分である．式 (117) は **ファント=ホッフの等積式** とよばれ，多くの有用な応用がある．

ここで，状態が (V, p) 図上に表わされる系について，その圧力に対す

る有用な表式を導こう．ある無限小・等温・可逆過程を考え，これが系の体積を dV だけ変えるとする．この変化に式(112)を適用する．(可逆過程であるから等号をとる．)

$$L = p\,dV, \quad \varDelta F = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

であるから，(112) より

$$p\,dV = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \tag{118}$$

を得る．

この節を終えるにあたり，1 モルの理想気体の自由エネルギーを表わす式を与えよう．これは式 (111), (29), (86) から直ちに得られる:

$$F = C_V T + W - T(C_V \log T + R \log V + a) \tag{119}$$

式 (86) のかわりに (87) を使えば，等価な公式

$$F = C_V T + W - T(C_p \log T - R \log p + a + R \log R) \tag{120}$$

を得る．

18. 定圧熱力学ポテンシャル

多くの場合，熱力学的な過程の間に系の圧力と温度は変化せず，外界の圧力と温度に等しいままでいる．このようなときは，つぎの性質をもつ(系の状態の)関数 $\varPhi$ を定義することが可能である: 与えられた圧力と温度のもとでは，$\varPhi$ が最小のところで系は平衡にある．

一定温度 T，一定圧力 p のもとで系を状態 A から状態 B までもっていくようなある等温等圧過程を考えよう．$V(\mathrm{A})$ と $V(\mathrm{B})$ を系が始めと終りに占める体積とすれば，過程の間に行なわれる仕事は

$$L = p[V(\mathrm{B}) - V(\mathrm{A})]$$

である．この過程は等温的であるから式 (112) が適用でき，

$$pV(\mathrm{B}) - pV(\mathrm{A}) \leqq F(\mathrm{A}) - F(\mathrm{B})$$

が得られる．

ここで系の状態の新しい関数 Φ をつぎのように定義する：

$$\Phi = F + pV = U - TS + pV \tag{121}$$

Φ で書けば，上の不等式は

$$\Phi(\mathrm{B}) \leqq \Phi(\mathrm{A}) \tag{122}$$

となる．

関数 Φ を **定圧熱力学ポテンシャル** とよぶ[†]．(122) から，系の等温等圧過程では定圧熱力学ポテンシャルは決して増加できないことがわかる．

それゆえ系の温度と圧力が一定に保たれるときは，**熱力学ポテンシャル Φ が最小になる状態が，系の安定平衡の状態である**．その理由は，もし Φ が最小であれば，系の状態のどんな自発的変化もその結果 Φ を増加させるであろうが，これは不等式 (122) に矛盾するからである．

状態が (V, p) 図上に表わされる系に対しては，つぎにのべる Φ の性質が役に立つことがある．

独立変数として T と p を選び，(121) を p で微分すれば

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V$$

が出る．ところでエントロピーの定義および第一法則から，可逆過程に対し

$$dQ = T\,dS = dU + p\,dV$$

であり，われわれの等温的な圧力変化の場合には

---

† Φ は "ギブスの自由エネルギー" とよばれることも多い．その場合は，F の方は "ヘルムホルツの自由エネルギー" とよばれる（訳注）．

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

である．そこで

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T=V \tag{123}$$

を得る．

同様に，(121) を T で微分して

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p=-S \tag{124}$$

を示すことができる．

ポテンシャル Φ が役に立つ一例として，クラペイロンの式を導くのにこれを用いよう．この式は，前に第 15 節で別の方法により導いたものである．

考える系は液体とその飽和蒸気から成り，これがシリンダーにはいっていて一定の温度・圧力に保たれているものとする．U_1, U_2, S_1, S_2, V_1, V_2 をそれぞれ，液体部分および蒸気部分のエネルギー，エントロピー，体積とし，U, S, V を全系に対する同様な量とすれば，

$$U=U_1+U_2$$
$$S=S_1+S_2$$
$$V=V_1+V_2$$

であり，したがって (121) から

$$\Phi=\Phi_1+\Phi_2$$

である．ここで Φ_1, Φ_2 は，それぞれ液体部分および蒸気部分のポテンシャルである．

m_1 と m_2 をそれぞれ液体部分および蒸気部分の質量とし，u_1, s_1, v_1, φ_1 および u_2, s_2, v_2, φ_2 を液体および蒸気の比エネルギー，比エントロピー，比容，比 (熱力学) ポテンシャルとする．これにより

$$\Phi_1 = m_1\varphi_1$$

$$\Phi_2 = m_2\varphi_2$$

である．

飽和蒸気の一般的性質から，われわれはすべての比量 $u_1, u_2, s_1, s_2, v_1, v_2$ および圧力 p が温度のみの関数であることを知っている．それゆえ φ_1 と φ_2 は T のみの関数で，

$$\Phi = m_1\varphi_1(T) + m_2\varphi_2(T)$$

と書くことができる．

系が平衡にあるところから出発し，圧力を一定に保ちながら，ある等温過程を行なおう．変換できるのは m_1 と m_2 だけである．この過程の結果 m_1 が dm_1 だけ増すとしよう．$m_1+m_2=m=$一定 であるから，m_2 は dm_1 だけ減少する．過程後の熱力学ポテンシャルは

$$(m_1+dm_1)\varphi_1+(m_2-dm_1)\varphi_2 = \Phi + dm_1(\varphi_1-\varphi_2)$$

という形で与えられる．

系は最初平衡の状態にあったので，Φ は最小であったはずである．このことと上の式から

$$\varphi_1 = \varphi_2$$

あるいは

$$(u_2-u_1)-T(s_2-s_1)+p(v_2-v_1) = 0$$

が出る．T で微分すれば

$$\frac{d}{dT}(u_2-u_1)-T\frac{d}{dT}(s_2-s_1)-(s_2-s_1)+\frac{dp}{dT}(v_2-v_1)+p\frac{d}{dT}(v_2-v_1)=0$$

である．ところで

$$T\frac{ds}{dT} = \frac{du}{dT}+p\frac{dv}{dT}$$

であるから，上式は

$$-(s_2-s_1)+\frac{dp}{dT}(v_2-v_1) = 0$$

となる.

ところが (s_2-s_1) は 1 グラムの液体が一定温度で蒸発するときのエントロピーの変化量であり，したがって $\frac{\lambda}{T}$ に等しい．ここで λ はこの物質の気化熱である．こうしてクラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T(v_2-v_1)}$$

が得られた.

ここで 1 モルの理想気体について，その定圧熱力学ポテンシャルを表わす式を書き下そう．式 (121)，(120)，状態方程式 $pV=RT$，および (33) から次式を得る:

$$\Phi=C_pT+W-T(C_p\log T-R\log p+a+R\log R) \qquad (125)$$

19. 相　　律

系が単一の一様な物質から成るとき，系はただ一つの **相** から成るという．一様でない系があって，それがそれぞれは一様ないくつかの部分から成るとき，系に含まれる一様な部分の個数のことを，系を構成する相の数という.

ただ一つの相から成る系の例として，一様な液体（化学的に純粋な物質に限らない; 溶液でもよい)，一様な固体，あるいは気体を考えることができる.

つぎにあげるのは二相から成る系の例である:

水と水蒸気から成る系; 食塩の飽和水溶液中に固体の食塩が残っている系; 二つの混ざり合わない液体から成る系; 等々．第一の例では，二つの相は水から成る液相と水蒸気から成る気相である．第二の例では，二つの相は食塩の水溶液と固体の食塩である．第三の例では，二つの相は二つの液体である.

ある相の比量（すなわち，その相を構成する物質の単位質量についての性質：たとえば密度，比熱など）はすべて，温度 T，圧力 p，およびその相の化学的組成に依存する．

ある相の化学的組成を定義するには，相中に存在する化学的に定義された物質のそれぞれについて，その割合を与えねばならない．

厳密にいえば，各化学元素の割合が（自由な元素およびほかの元素と化学結合している元素の総量をみることにして）知られていれば，これらの元素が形成するいろいろな化合物の割合は，相の与えられた温度 T および圧力 p から決まってしまうともいえよう．実際，化学の法則から周知のように，温度，圧力，およびその相に存在する各元素の相対濃度をどのように与えても，その相の内部で常に化学平衡が達成される．そこでつぎのようにいってもよいであろう：ある相は，その相に存在する化学元素がつくりうるすべての可能な化合物の一様な混合物であり，各化合物の割合は，T，p，および各元素の相対濃度によって完全に定まる．

たとえば，一定濃度の水素と酸素から成る気体状の相が，ある温度・圧力のもとにあるとしよう．水素と酸素から生成される分子のうち最も多量にあるものは H_2, O_2, H_2O である．（簡単のため，これらよりまれな H, O, O_3, H_2O_2 などの分子は無視する．）ある温度・圧力において，この混合気体の中で生成される水の分子の数は———およびそれに伴い混合気体の組成も———水素と酸素の濃度だけから一意的に定まる．それゆえ厳密にいえば，ある相の独立な成分は，その相に含まれる化学元素であるといえよう．（各元素は，それが元素の形で存在しているかほかの元素と化学結合しているかによらず，一独立成分と数える．）しかし化学的考察から知られているように，ある種の条件のもとでは，ふつうの時間間隔にくらべきわめて長い時間がたたないと実現されないような化学平衡も多い．たとえば，H_2 と O_2 の混合気体が標準温度・圧力のもとにある場合は，多量の水素

と酸素が結合して水蒸気をつくれば化学平衡が達成される．ところが反応

$$2H_2+O_2=2H_2O$$

は標準条件のもとでは非常にゆっくり進むので，ふつう考える短い時間の間には，水素と酸素の結合は実際上は起こらない．もちろん，もし温度が十分高いかあるいは適当な触媒が存在するかすれば，反応はずっと速く起こるであろう．

上の議論からわかるように，ある化合物が極端におそい速度で生成または解離される場合には，その化合物自身を（化合物を構成する元素のかわりに）相の事実上の独立成分と考えてよい．たとえば水素，酸素，水蒸気から成る気体状の相があり，その温度が十分低くて水は事実上生成も解離もされないときは，この相は（水素，酸素の二成分だけではなく）三つの独立成分 O_2, H_2, H_2O を含むものとみる．このときの相の化学的組成は，単位質量の相に含まれる O_2, H_2, H_2O の質量で決まる．

上の考察から明らかなように，独立成分の数は，含まれている化学元素の総数より多いことも少ないこともありうる．上の例では，独立成分の数は二つ（H と O）ではなく，三つ（H_2, O_2, H_2O）であった．一方，水蒸気のみが存在するときは，その水素と酸素への解離は無視して，相は（二成分ではなく）一成分，すなわち水のみから成ると考えることができる．

ここで f 個の相および n 個の独立成分から成る系を考えよう．m_{ik} を i 相に存在する k 成分の質量とする．成分の各相への分配を記述するにはつぎの配列が便利である：

$$\left.\begin{array}{l} m_{11},\ m_{21},\ \cdots\cdots,\ m_{f1} \\ m_{12},\ m_{22},\ \cdots\cdots,\ m_{f2} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ m_{1n},\ m_{2n},\ \cdots\cdots,\ m_{fn} \end{array}\right\} \qquad (126)$$

与えられた温度と圧力のもとでは，系の平衡の条件は熱力学ポテンシャル

Φ が最小になることである．この条件により(126)にあらわれる量の間に一連の関係ができる．

われわれの系では表面エネルギーは無視できるものと仮定する．したがって，Φ は各相の熱力学ポテンシャルの和に等しいとおける：

$$\Phi=\Phi_1+\Phi_2+\cdots\cdots+\Phi_f \tag{127}$$

関数 Φ_i は T, p, および i 相中の各成分の質量 $m_{i1}, m_{i2}, \cdots\cdots, m_{in}$ に依存する：

$$\Phi_i=\Phi_i(T, p, m_{i1}, \cdots\cdots, m_{in}) \tag{128}$$

この関数の形は i 相の固有の性質に依存する．しかし n 変数 $m_{i1}, m_{i2}, \cdots\cdots, m_{in}$ の関数とみれば，Φ_i は一次同次関数であることに注意しよう．実際，$m_{i1}, m_{i2}, \cdots\cdots, m_{in}$ を同一因子 K だけ変えても相の組成は（m の比だけによるため）変わらず，相の全質量が因子 K だけ増加する．そこで Φ_i にも同じ因子 K がかかることになる．

与えられた温度と圧力において系が平衡状態にあるとすれば，Φ は最小でなければならない．これを解析的にいえば，この系に温度および圧力一定のもとで無限小過程を行なわせたとき，その結果としての Φ の変分が消えなければならない．いま k 成分が δm（一次の微小量とする）だけ i 相から j 相へ移り，ほかの成分および相は影響を受けないようなある過程を考える．すると m_{ik} は $m_{ik}-\delta m$ に，m_{jk} は $m_{jk}+\delta m$ になる．Φ の中では Φ_i と Φ_j だけが変化するので，最小条件として

$$\delta\Phi=\delta\Phi_i+\delta\Phi_j=\frac{\partial\Phi_j}{\partial m_{jk}}\delta m-\frac{\partial\Phi_i}{\partial m_{ik}}\delta m=0$$

すなわち

$$\frac{\partial\Phi_i}{\partial m_{ik}}=\frac{\partial\Phi_j}{\partial m_{jk}} \tag{129}$$

が得られる．

同様な式がどの成分およびどの二つの相に対しても成り立たなくてはな

らないので，全部で $n(f-1)$ 個の平衡に対する式が得られる:

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{\partial\Phi_1}{\partial m_{11}}=\dfrac{\partial\Phi_2}{\partial m_{21}}=\cdots\cdots=\dfrac{\partial\Phi_f}{\partial m_{f1}}\\ \dfrac{\partial\Phi_1}{\partial m_{12}}=\dfrac{\partial\Phi_2}{\partial m_{22}}=\cdots\cdots=\dfrac{\partial\Phi_f}{\partial m_{f2}}\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \dfrac{\partial\Phi_1}{\partial m_{1n}}=\dfrac{\partial\Phi_2}{\partial m_{2n}}=\cdots\cdots=\dfrac{\partial\Phi_f}{\partial m_{fn}}\end{array}\right\} \tag{130}$$

これらの式は各相の化学的組成にのみ依存し，相に存在する物質の総量には依存しないことを注意しておく．実際，(128) は m について一次の同次関数であるから，これを任意の m について微分したものはゼロ次の同次関数である．すなわち微係数は $m_{i1}, m_{i2}, \cdots\cdots, m_{in}$ の比にのみ依存する．配列 (126) からわかるように，このような比が全部で $(n-1)f$ 個ある．((126) の一つの列に含まれる n 変数の間の $(n-1)$ 個の比が，一つの相の組成を決める．) この $(n-1)f$ 変数のほかに，変数 T と p も (130) に含まれている．したがって全部で $2+(n-1)f$ 個の変数がある．

この数と (130) の式の個数 $n(f-1)$ の差 v が，$(n-1)f+2$ 変数のうち任意に選べるものの数であり，残りの変数は式 (130) によって決まる．そこで v を系の **自由度** とよぶ．

$$v=(n-1)f+2-(f-1)n$$

すなわち

$$v=2+n-f \tag{131}$$

である．

この式はギブスによって導かれたもので **相律** を表わしている．f 個の相および n 種類の独立成分から成る系は，自由度 $v=2+n-f$ をもつというのである．“自由度”とは，任意に選びうる変数の数を意味する．(変数としては，T，p，および各相の組成を決める変数をとる．)

誤解をさけるため注意をしておくが，ここで各相について考慮している

のはその組成のみであり，その総量ではない．というのは，(129) が示すように，二相の間の熱力学的平衡はその二つの相の組成にのみ依存し，量には依存しないからである．二，三の例をみれば，相律がどのように応用されるかがわかるであろう．

例 1. 化学的に一種類の一様な流体から成る系．一つの相 ($f=1$) および一つの成分 ($n=1$) だけがあるので，(131) から $v=2$ を得る．すなわちわれわれは二変数 T, p を勝手に選ぶことができる．しかしわれわれの物質は一種類の化合物であるから，組成を変える可能性はない．(前に述べたように，物質の総量は自由度とは数えないことに注意せよ．)

例 2. 化学的に二種類の気体から成る一様な系．ここでは一つの相 ($f=1$) と二つの独立成分 ($n=2$) がある．(131) から $v=3$ と出る．実際，T, p および二成分の比 (混合物の組成) を自由に選ぶことができる．

例 3. 水と飽和水蒸気の平衡．ここでは二相 (液体と蒸気) および一成分があり，したがって $f=2$, $n=1$ である．ゆえに $v=1$ でなければならない．われわれは温度のみを勝手に選ぶことができ，そのとき圧力はその温度に対する飽和蒸気圧に等しくなる．成分は一つだけなので，どちらの相においても組成の選択の自由はもちろんない．またこの例では，与えられた温度に対し (圧力が飽和圧に等しければ) 任意の量の水と任意の量の水蒸気の間で平衡が成り立ちうることに注意してほしい．しかし水の量および水蒸気の量は，自由度には数えないのである．

例 4. 一種類の化合物から成る系で，この化合物が三つの相———固体・液体・蒸気，たとえば氷・水・水蒸気———にある場合．ここでは一成分と三相がある: $n=1$, $f=3$．したがって (131) から $v=0$ である．すなわち変数の選択の自由はまったくない．三つの相は，ある決まった値の温度と決まった値の圧力においてのみ共存できる．

このことは図 16 のグラフの助けを借りて説明できる．図では温度を横

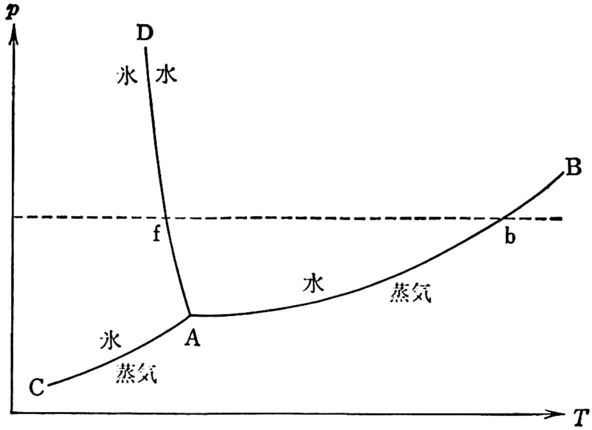


図　16

軸に，圧力を縦軸にとってある．

曲線 AB は，飽和水蒸気の圧力を温度に対してかいたものである．T と p の値がこの曲線上の一点に対応するときは，水と水蒸気が共存できる．温度を一定にしたまま圧力を増せば，水と水蒸気の間の平衡はなくなり，物質は全部液相に凝縮する．逆に圧力を減らせば，物質は全部蒸発する．ゆえに図に示したように，曲線 AB から上の点に対しては水が存在し，下の点に対しては水蒸気が存在する．

曲線 AC は曲線 AB と類似したもので，(液体の水とではなく)氷と接している飽和蒸気の圧力に対応する．曲線 AC から上では氷が安定で，下では水蒸気が安定である．

水と水蒸気は AB に沿って共存でき，氷と水蒸気は AC に沿って共存できるのだから，氷・水・水蒸気が共存できる T, p を表わす点は，両曲線上にのる必要がある；すなわちこの点は両曲線の交点 A に一致する必要がある．こうして，三つの相はある定まった値の温度と圧力に対してのみ共存できることがわかる．

点 A は三重点とよばれる．これは，この点が水－水蒸気曲線と氷－水蒸気曲線の交点であるだけでなく，これらの曲線と氷－水曲線 AD の交点でもあるためである．この三曲線は T, p 面を，水蒸気，氷，水の安定範囲を表わす三つの領域に分割する．三重点はこの三領域の境にある．

水の三重点は $T=0.0075$℃，$p=0.00602$ 気圧 にある．三重点の圧力が大気圧より低いので，$p=1$ 気圧 を表わす水平線（図の点線）は氷，水，水蒸気の三領域と交わる．点線と曲線 AD の交点は，水の大気圧における氷点 f の温度 (0℃) に対応し，曲線 AB との交点 b は水の大気圧における沸騰温度 (100℃) に対応する．

ある種の物質に対しては，三重点の圧力が 1 気圧より高い．このような物質では，大気圧に対応する水平点線は三重点の下にあり，したがって，点線は固体領域から（液体領域とは交わらず）直接蒸気領域にはいる．大気圧ではこれらの物質は液化せず，固相から直接蒸発する（昇華）．液相として存在できるのは圧力が十分高いときだけである．

20. 可逆電池の熱力学

これまでに述べた熱力学法則の応用では，一般に機械的仕事のみをなしうる系を考えてきた．しかし既に第 3 節でみたように，機械的仕事と電気的仕事は同じ熱力学法則にしたがう；両者は熱力学的には等価である．その理由は，機械的仕事を完全に電気的エネルギーに変換しうる過程，およびその逆の過程が存在するからである．

電気的仕事をなしうる系の例として，この節では可逆電解電池を調べよう．“可逆電解電池”とは，その中を流れる電流の向きを逆にすれば，中で起こる化学反応が反対向きに進むような電池を意味する．可逆電池では，電流を逆向きにすることによって，電池を始めの状態に戻すことが常に可能である．

v を電池の起電力とする．電気量 e が電池を流れるとき，電池が行なう電気的仕事は

$$L = ev \tag{132}$$

である．もちろん電池が実際にこれだけの仕事を行なうのは，きわめて小さい電流しか電池を流れないようにしたとき，すなわち過程が可逆的に起こるようにしたときのみである．それ以外の場合には，ジュール効果の結果，エネルギーの一部は電池内で熱に変わる．

$U(T)$ を，電気が流れる前の電池のエネルギーとする．われわれは，電池の体積は実際上不変であると仮定し（等積電池），したがって圧力がエネルギーに効果をおよぼす可能性を無視する．それゆえ，$U(T)$ は温度のみによるものと仮定する．

さて電気量 e が電池を流れた後の電池の状態を考える．電池の中を電気が流れた結果，ある化学変化が電池内で起こり，その際化学的に変化した物質量は e に比例する．したがって，電池のエネルギーはもはや $U(T)$ ではなく，e に比例したある量だけ変化する．電池の新しいエネルギーを $U(T, e)$ で表わせば，

$$U(T, e) = U(T) - eu(T) \tag{133}$$

となる．ここで $u(T)$ は単位電気量が電池を流れたときのエネルギーの減少である．

ここで，電池を電気が流れる前の始状態（エネルギー$=U(T)$）から電気量 e が流れた後の終状態（エネルギーは式(133)）までの等温過程に，ファント=ホッフの等積式(117)を適用しよう．エネルギー変化は(133)により

$$\Delta U = -eu(T)$$

である．なされる仕事は(132)で与えられる．(117)に代入し両辺を e で割れば

$$v - T\frac{dv}{dT} = u \tag{134}$$

を得る．

この式は**ヘルムホルツの式**とよばれ，起電力 v とエネルギー u の間の関係をつけるものである．もし電池と外界の間で熱が交換されないとすれば，$v=u$ となるべきことに注意しよう．式 (134) の余分の項 $T\dfrac{dv}{dT}$ は，電流が流れるときに電池が外界から吸収（あるいは放出）する熱の効果を表わしている．

ファント=ホッフの等積式を使わず，直接 (134) を得ることもできる．電池を可変コンデンサー（バリコン）に接続する．その容量を C とすれば，コンデンサーが吸収する電気量は

$$e=Cv(T)$$

である．ここで C と T を，電池とコンデンサーから成る系の状態を定義する変数と考える．コンデンサーの極板をずらして容量を dC だけ変えると，極板間の引力のため系は仕事を行なう．この仕事の量は

$$dL=\frac{1}{2}dCv^2(T)$$

である[2)]．

系のエネルギーは，電池のエネルギー (133)

$$U(T)-eu(T)=U(T)-Cv(T)u(T)$$

とコンデンサーのエネルギー $\frac{1}{2}Cv^2(T)$ の和である．熱力学第一法則(15)から，T および C が dT および dC だけ変化する無限小過程において，系が吸収する熱量は

---

2) この式はつぎのようにして得られる：孤立したコンデンサーのエネルギーは $\frac{1}{2}\frac{e^2}{C}$ である．C を変えるとき，なされる仕事はエネルギー変化のマイナスに等しい．すなわち

$$dL=-d\left(\frac{1}{2}\frac{e^2}{C}\right)=\frac{e^2}{2C^2}dC$$

ここで，コンデンサーは孤立しているので，e は一定のままである．$e=Cv$ であるから，本文で用いた式を得る．

$$dQ = dU + dL = d\left[U(T) - Cv(T)u(T) + \frac{1}{2}Cv^2(T)\right] + \frac{1}{2}dCv^2(T)$$

$$= dT\left[\frac{dU}{dT} - Cv\frac{du}{dT} - Cu\frac{dv}{dT} + Cv\frac{dv}{dT}\right] + dC\,[v^2 - uv]$$

である．したがってエントロピーの微分は

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dT}{T}\left[\frac{dU}{dT} - Cv\frac{du}{dT} - Cu\frac{dv}{dT} + Cv\frac{dv}{dT}\right] + \frac{dC}{T}[v^2 - uv]$$

である．dS は完全微分でなければならないので，

$$\frac{\partial}{\partial C}\left[\frac{\dfrac{dU}{dT} - Cv\dfrac{du}{dT} - Cu\dfrac{dv}{dT} + Cv\dfrac{dv}{dT}}{T}\right] = \frac{\partial}{\partial T}\frac{v^2 - uv}{T}$$

を得る．微分を実行し，U, u, v が T のみの関数であることを思い出せば，直ちに (134) を得る．

》》》問題《《《

1. 相律を援用して飽和溶液と固体溶質の間の平衡を論ぜよ．

2. ある量の水およびある量の空気から成る系の自由度はいくつか．(空気に含まれる希ガスおよび二酸化炭素は無視せよ．)

3. ある可逆電池の起電力は，温度の関数として

$$0.924 + 0.0015\,t + 0.0000061\,t^2 \text{ volt}$$

である．ただし t は ℃ による温度である．1 クーロンの電気量が温度 18℃ において等温的に電池を流れるとき，電池が吸収する熱を求めよ．

第VI章

気体反応

21. 気体中の化学平衡

水素，酸素，水蒸気の混合物から成る気体状の系を考えよう．この系の成分はつぎの化学反応によって化学的に作用し合う：

$$2H_2+O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

記号 $\rightleftarrows$ は，反応が左から右へも（水の生成），右から左へも（水の解離）進みうることを意味する．化学の法則から周知のように，任意に与えた温度と圧力のもとで系は平衡状態に達し，その後は水蒸気の全存在量は変化せず，したがって見かけ上は水蒸気は生成も解離もされていない．しかしこの平衡点において実際に起きていることは，上記の反応が両方向に同じ率で進んでいるのであり，したがって H_2O の全存在量は一定のままでいるのである．もし，平衡が始まった後，系から水蒸気をいくらかとり去ると，左から右へ向かう反応が右から左へ向かう反応よりもはやい速度で進み，その結果十分な量の H_2O が新たに生成されると新しい平衡状態ができる．もし水蒸気をいくらか加えると，右から左への反応がしばらくの間優勢になる．気体系における化学平衡は質量作用の法則により統制される．

ある化学反応の式をつぎの一般形に書く：

$$n_1A_1+n_2A_2+\cdots\cdots+n_rA_r \rightleftarrows m_1B_1+m_2B_2+\cdots\cdots m_sB_s \qquad (135)$$

ここで $A_1, A_2, \cdots\cdots, A_r$ は反応の一方の側の分子を表わし，$B_1, B_2, \cdots\cdots, B_s$ は他方の側の分子を表わす．$n_1, n_2, \cdots\cdots$ および $m_1, m_2\cdots\cdots$ は，反応の整数係数である．各物質の濃度を単位体積当たりのモル数で表わしたものを $[A_1], [A_2], \cdots\cdots$ および $[B_1], [B_2], \cdots\cdots$ で表わすことにしよう．そのとき **質量作用の法則** はつぎのように述べられる：

化学反応が平衡に達した状態では，表式

$$\frac{[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots\cdots[A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}\cdots\cdots[B_s]^{m_s}}=K(T) \qquad (136)$$

は温度のみの関数である．

量 $K(T)$ は反応ごとにまったく異なる値をとりうる．この値がきわめて小さい場合には，平衡は右辺に片寄る．すなわち，このような場合平衡に達すると，右辺の分子の濃度は左辺の分子の濃度よりずっと大きくなる．もし，逆に $K(T)$ が大きければ反対の事情が起こる．

ここで，質量作用の法則の，非常に簡単な(分子)運動論的証明を与えておくのが教育的であろう．反応 (135) の化学平衡は“運動論的平衡”とよぶことができる．というのは，平衡の状態が実現した後でも分子間の反応は起こり続けているからである．ただ平衡においては，(135) の左から右へ単位時間に起こる反応の数は，右から左へ単位時間に起こる反応の数と等しく，したがってこの二つの逆向きの効果が相殺する．それゆえ，われわれは単位時間に左から右へ起こる反応の数を計算し，これを逆向きに進む反応の数と等置することにしよう．

左から右へ向かう反応は，n_1 個の A_1 分子，n_2 個の A_2 分子，$\cdots\cdots$, n_r 個の A_r 分子の多重衝突の結果として起こる．この多重衝突の頻度は明らかに $[A_1]$ の n_1 乗，$[A_2]$ の n_2 乗，$\cdots\cdots$, $[A_r]$ の n_r 乗に比例する．すなわち，積

$$[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots\cdots[A_r]^{n_r}$$

に比例する.

したがって,左から右への反応の頻度もこれに比例しなければならない.分子の速度は温度により決まるので,比例定数 $K'(T)$ は温度の関数であろう.そこで,左から右への反応の頻度を表わすつぎの形を得る:

$$K'(T)[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots\cdots[A_r]^{n_r}$$

同様に,反対方向の反応の頻度としてつぎの形を得る:

$$K''(T)[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}\cdots\cdots[B_s]^{m_s}$$

平衡ではこの二つの頻度は等しくなければならない:

$$K'(T)[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots\cdots[A_r]^{n_r}=K''(T)[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}\cdots\cdots[B_s]^{m_s}$$

すなわち

$$\frac{[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots\cdots[A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}\cdots\cdots[B_s]^{m_s}}=\frac{K''(T)}{K'(T)}$$

これは,

$$K(T)=\frac{K''(T)}{K'(T)}$$

とおけば,質量作用の法則 (136) にほかならない.

この簡単な運動論的議論からは,関数 $K(T)$ に関する知識は得られない.以下では熱力学を気体反応に適用して,質量作用の法則を運動論的考察は使わずに証明できること,さらに $K(T)$ の温度依存の形をも決めうることを示そう.

22. ファント=ホッフの反応箱

気体反応の平衡を熱力学的に扱うため,つぎの二つの性質をもつ理想的半透膜の存在を仮定する:

(1) 気体 A を透す半透膜はほかの気体をまったく透さない.

(2) 気体 A を透す半透膜が二つの体積の境になっていて,二体積のど

ちらにも A およびほかの気体の混合物がはいっているとき，気体 A の分圧が高い方の混合気体から分圧が低い方の混合気体へ，気体 A が膜を通して流れる．膜の両側における気体 A の分圧が等しくなると平衡に達する．

ここで，気体は半透膜を通して，全圧が低い領域から高い領域へ自発的に流れることも可能であることを注意しよう．そのための条件は，膜を通る気体の分圧が，全圧の低い領域で高く，全圧の高い領域で低いことである．たとえば水素を透す半透膜が，1 気圧の水素を含む箱と 2 気圧の酸素を含む箱の境になっているとすれば，水素は（膜の反対側の全圧が二倍大きいにもかかわらず）膜を通して流れだすであろう．

最後に，現実には理想的半透膜は存在しないことに注意する必要がある．このような膜に対するいちばんよい近似は熱したパラジウム箔で，これは水素に対し半透膜のようにふるまう．

化学反応 (135) に対する平衡条件を調べるため，この反応を等温・可逆的に行なわせうる一つの方法をまず説明しよう．これには，いわゆるファント=ホッフの反応箱を援用する．

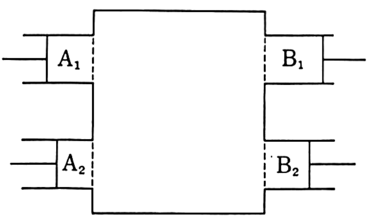


図 *17*

この箱は大きな容器で，その中で多量の気体 $A_1, A_2, \cdots\cdots$ および $B_1, B_2, \cdots\cdots$ が温度 T において化学平衡にある．箱の一方の側（図 17 の左側）には r 個の窓が並んでいて，上から数えて k 番目の窓は気体 A_k を透す半透膜である．他方の側（図 17 の右側，この図では $r=s=2$ としてある）には s 個の窓が並び，上から順に気体 $B_1, B_2, \cdots\cdots, B_s$ に対する半透膜になっている．窓の外側には，図に示すように，可動ピストンをもつシリンダーがついている．

以下である可逆・等温過程について説明し，この過程の間に系が行なう

仕事 L を直接計算する．ところで第 17 節の結果によれば，L は過程の始めの状態の自由エネルギーから終りの状態の自由エネルギーを引いたものに等しくなければならない．L に対するこの二つの表式を比較して，望む結果を得るのである．

始め系がつぎのような状態にあるところから出発する．箱の右側の B シリンダーのピストンは皆窓に接し，したがってこれらのシリンダーの体積はゼロである．一方，左側の r 個の A シリンダーでは，k 番目のシリンダーが n_k モルの気体 A_k を（箱の中のこの気体の濃度 $[A_k]$ と同じ濃度で）含むようにピストンが位置している（図 18 参照）．したがって，半透膜の両側における気体の分圧は等しく，平衡状態が成立している．

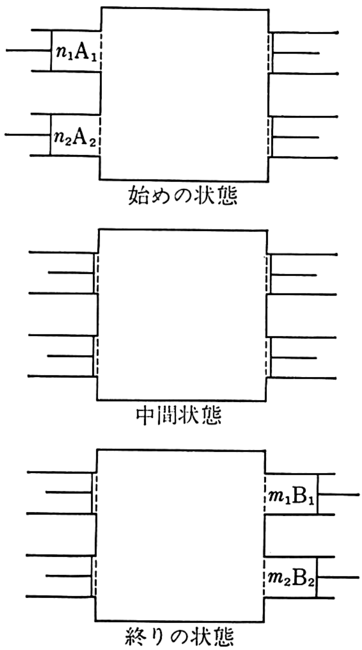


図　*18*

始めの状態から終りの状態までの可逆過程は，つぎの二段階に分けて行なわれる．

<u>第一段</u>　始めの状態（図 18）から出発し，箱の左側のシリンダーのピストンを非常にゆっくり内側に動かして，シリンダー内の気体が全部半透膜を通って大きな箱の内部にはいるようにする．これが終ったところでは，系は図 18 に示した中間状態にある．

箱の容積は非常に大きく，このように気体が流れこんでもそれによる濃度の変化は無視できるものと仮定する．したがって，この過程の間 A 気体

の濃度は事実上一定のままで，$[A_1], [A_2], \cdots\cdots, [A_r]$ に等しい．

この段階の間に系が行なう仕事 L は明らかに負である．気体の圧力に対抗してピストンは仕事を行なわねばならないからである．第一のシリンダーでは，圧力は一定のままで箱内部での気体 A_1 の分圧 p_1 に等しく，一方シリンダーの体積は始めの値 V_1 から終りの値 0 まで変化する．仕事は一定の圧力 p_1 と体積の変化の積に等しく，$p_1(0-V_1)=-p_1V_1$ である．シリンダーは始め n_1 モルを含んでいたので，状態方程式から $p_1V_1=n_1RT$ である．すなわち仕事は $-n_1RT$ に等しい．左側のシリンダー全部について仕事を加えれば

$$L_{\mathrm{I}}=-RT\sum_{i=1}^{r}n_i$$

を得る．

<u>第二段</u>　中間状態から出発し，今度は箱の右側の s 個のシリンダーのピストンを（これらは始めは窓に接している）非常にゆっくり外側に動かす．上から k 番目のシリンダーの底は気体 B_k を透す半透膜であるから，このシリンダーは上の過程の間に気体 B_k を吸いこみ，シリンダー内のこの気体の濃度は，大きな箱の中での濃度すなわち $[B_k]$ に等しくなるだろう．シリンダーが上から順にそれぞれ $m_1, m_2, \cdots\cdots, m_s$ モルの気体 $B_1, B_2, \cdots\cdots, B_s$ を含むようになるまでピストンを外側に動かすことにする．

こうして図 18 にある終りの状態に達した．ここでは A シリンダーのピストンは窓に接していてその体積はゼロであり，一方 B シリンダーのピストンは，上から k 番目のシリンダーが m_k モルの気体 B_k を，箱内部における濃度 $[B_k]$ と等しい濃度で含むようにおかれている．こうしてシリンダーおよび箱の中の気体 $B_1, B_2, \cdots\cdots, B_s$ は，シリンダーの半透膜の底を通して平衡にある．この第二の段階の間に系が行なう仕事は明らかに正である．

この仕事 L_{II} は第一段のときと同様に計算できる．結果は

$$L_{\rm II}=RT\sum_{j=1}^{s} m_j$$

である．全過程の間に行なわれる仕事の総量は $L_{\rm I}$ と $L_{\rm II}$ の和で，

$$L=RT\left(\sum_{j=1}^{s} m_j-\sum_{i=1}^{r} n_i\right) \tag{137}$$

である．

この仕事は始めの状態および終りの状態の自由エネルギーの差に等しい．この差を計算するのに，まず，大きな箱の内容は始めと終りの状態で同じであることに注意する．実際，始めの状態から終りの状態へいくのに，われわれはまず n_1 モルの A_1，n_2 モルの A_2，……，n_r モルの A_r を大きな箱に送りこみ（第一段），つぎに m_1 モルの B_1，m_2 モルの B_2，……，m_s モルの B_s を引き出した．ところが化学方程式 (135) によれば，送りこんだ物質と引き出した物質は等価である．さらに，大きな箱の温度と体積は変わらないのだから，箱内部の気体の化学平衡が動いた結果，結局は気体の終りの状態は始めの状態と同じところに戻る．そこで系の始めと終りの状態の差はシリンダーのなかみのみにある．それゆえ二つの状態の自由エネルギーの差は，始めの状態で A シリンダーに含まれる A 気体の自由エネルギーと，終りの状態で B シリンダーに含まれる B 気体の自由エネルギーの差に等しい．

第一のシリンダー内にある n_1 モルの A_1 の自由エネルギー（始めの状態）はつぎのように計算できる：この気体 1 モルが占める体積は明らかに濃度 $[A_1]$ の逆数に等しい．そこで 1 モルの A_1 の自由エネルギーは，(119) で 1 モルの体積 V に $\dfrac{1}{[A_1]}$ を代入すれば得られる．いまは n_1 モルの A_1 があるので，この気体の自由エネルギーは

$$n_1\{C_{V1}T+W_1-T(C_{V1}\log T-R\log[A_1]+a_1)\}$$

である．ここで，C_{V1} は気体 A_1 のモル比熱，W_1 はエネルギー定数，a_1 はエントロピー定数である．同様な記号を A_2，……，A_r に対しても用

いる．A シリンダー内に始め含まれていた A 気体の自由エネルギーとしては

$$\sum_{i=1}^{r} n_i\{C_{Vi}T+W_i-T(C_{Vi}\log T-R\log[\mathrm{A}_i]+a_i)\}$$

という形が得られる．

過程の終りに B シリンダー内にある B 気体の自由エネルギーも，同様に

$$\sum_{j=1}^{s} m_j\{C'_{Vj}T+W'_j-T(C'_{Vj}\log T-R\log[\mathrm{B}_j]+a'_j)\}$$

で与えられる． ここで，C'_{Vj} は気体 B_j のモル比熱，W'_j はエネルギー定数，a'_j はエントロピー定数である．

この二つの表式の差が，(137) の仕事 L に等しくなければならない．すなわち

$$\begin{aligned} RT\left(\sum_{j=1}^{s} m_j-\sum_{i=1}^{r} n_i\right) &= \sum_{i=1}^{r} n_i\{C_{Vi}T+W_i-T(C_{Vi}\log T-R\log[\mathrm{A}_i]+a_i)\} \\ &\quad -\sum_{j=1}^{s} m_j\{C'_{Vj}T+W'_j-T(C'_{Vj}\log T-R\log[\mathrm{B}_j]+a'_j)\} \end{aligned} \tag{138}$$

を得る． RT で割り対数をふつうの数に直すと，この式はつぎの形になる:

$$\frac{[\mathrm{A}_1]^{n_1}[\mathrm{A}_2]^{n_2}\cdots\cdots[\mathrm{A}_r]^{n_r}}{[\mathrm{B}_1]^{m_1}[\mathrm{B}_2]^{m_2}\cdots\cdots[\mathrm{B}_s]^{m_s}} = e^{\frac{1}{R}\left\{\sum_{j=1}^{s} m_j(R+C'_{Vj}-a'_j)-\sum_{i=1}^{r} n_i(R+C_{Vi}-a_i)\right\}} \times T^{\frac{1}{R}\left(\sum_{i=1}^{r} C_{Vi}n_i-\sum_{j=1}^{s} C'_{Vj}m_j\right)} e^{-\frac{\sum_i n_iW_i-\sum_j m_jW'_j}{RT}} \tag{139}$$

この式の右辺は T のみの関数である． こうして式 (139) は単に質量作用の法則を証明するだけでなく，関数 $K(T)$ の具体的な形をも与えるのである．

公式 (139) は第 24 節で検討することにする． 次節では同じ公式のもう一つの証明を与えよう．

23. 気体平衡式の別の証明

この節では，第17節で得られた結果，すなわち"与えられた温度と体積のもとでは，系の平衡状態は自由エネルギー最小の状態である"という事実を用いて，式(139)を導こう．

気体 $A_1, \cdots\cdots, A_r$ および $B_1, \cdots\cdots, B_s$ の混合物が温度 T において体積不変の容器（体積 V）に入れてあり，これが方程式(135)にしたがって化学反応をしているものとする．容器内の気体の一部が化学反応を起こせば，容器内にある各気体の濃度は変化し，その結果混合気体の自由エネルギーも変化する．そこで自由エネルギーを最小にすることにより，化学反応の平衡条件を求めよう．それにはまず，与えられた濃度をもつ混合気体の自由エネルギーを表わす式を求めなければならない．

ドルトンの法則(第2節参照)がいうところによれば，混合(理想)気体の圧力は，混合気体の成分の分圧の和に等しい．（ある成分の分圧とは，混合気体が占めている空間全体をこの成分だけが占めたとき，この成分がおよぼすはずの圧力をいう．）この法則は，各成分が他の成分の存在により影響を受けず，混合気体の中でも自分自身の性質を保持することを示している．われわれはドルトンの法則を一般化して，混合理想気体のエネルギーとエントロピーも，部分エネルギーと部分エントロピー〔混合気体の全体積を，ある成分だけが（混合気体と同じ温度において）占めたときもつはずのエネルギーとエントロピー〕の和に等しいと仮定する．

自由エネルギーと定圧熱力学ポテンシャルの定義(111)および(121)から直ちにわかるように，混合理想気体に対するこれらの量は，混合気体の各成分の部分自由エネルギーの和および部分定圧熱力学ポテンシャルの和にそれぞれ等しい．

これらの仮定により，混合気体の自由エネルギーを表わす式が書き下せ

る．1 モルの気体 A_1 の自由エネルギーは，前節にあるように

$$C_{V1}T+W_1-T(C_{V1}\log T-R\log[A_1]+a_1)$$

という形で与えられる．体積 V 中における A_1 の濃度は $[A_1]$ であるから，全体で $V[A_1]$ モルの気体 A_1 が存在している．したがって，この成分の部分自由エネルギーは，

$$V[A_1]\{C_{V1}T+W_1-T(C_{V1}\log T-R\log[A_1]+a_1)\}$$

である．全系の自由エネルギーは，混合気体の全成分の部分自由エネルギーの和をとれば得られる．こうして全自由エネルギーに対し

$$F=V\sum_{i=1}^{r}[A_i]\{C_{Vi}T+W_i-T(C_{Vi}\log T-R\log[A_i]+a_i)\}$$

$$+V\sum_{j=1}^{s}[B_j]\{C'_{Vj}T+W'_j-T(C'_{Vj}\log T-R\log[B_j]+a'_j)\}\qquad(140)$$

という形を得る．

ここで (135) の型の無限小反応（無限小量の物質が変換される反応）を考える．反応が (135) の左から右へ進むときは，無限小量の気体 $A_1, A_2,$ ……, A_r がなくなり，無限小量の気体 $B_1, B_2,$ ……, B_s がつくられる．気体 $A_1, A_2,$ ……, A_r のなくなるモル数は，係数 $n_1, n_2,$ ……, n_r に比例し，変換の結果生成される気体 $B_1, B_2,$ ……, B_s のモル数は，係数 $m_1, m_2,$ ……, m_s に比例する．その結果，濃度 $[A_1], [A_2],$ …… および $[B_1], [B_2],$ …… は

$$-\epsilon n_1, -\epsilon n_2, \cdots\cdots, -\epsilon n_r;\qquad \epsilon m_1, \epsilon m_2, \cdots\cdots, \epsilon m_s$$

だけ変化する．ここで ϵ は無限小の比例定数である．

F がわれわれの状態で最小になるためには，この無限小反応による F の変分がゼロでなければならない．この変分は微分と同様に計算できて，

$$\delta F=-\frac{\partial F}{\partial[A_1]}\epsilon n_1-\frac{\partial F}{\partial[A_2]}\epsilon n_2-\cdots\cdots-\frac{\partial F}{\partial[A_r]}\epsilon n_r+\frac{\partial F}{\partial[B_1]}\epsilon m_1$$

$$+\frac{\partial F}{\partial[B_2]}\epsilon m_2+\cdots\cdots+\frac{\partial F}{\partial[B_s]}\epsilon m_s=0$$

である．この式を ϵV で割り，微係数には (140) から計算した値を入れれ

ば次式を得る:

$$-\sum_{i=1}^{r} n_i\{C_{Vi}T+W_i-T(C_{Vi}\log T-R\log[\mathrm{A}_i]+a_i)+RT\}$$
$$+\sum_{j=1}^{s} m_j\{C'_{Vj}T+W'_j-T(C'_{Vj}\log T-R\log[\mathrm{B}_j]+a'_j)+RT\}=0$$

直ちに明らかなように，この式と式 (138) は同一である．したがって平衡の式は前節と同じようにしてすぐ得られる．

24. 気体平衡の検討；ル=シャトリエの原理

式 (136) と (139) から，(136) の右辺の関数 $K(T)$ の具体的な形が得られる．($K(T)$ は **質量作用の法則の定数** とよばれることがある†．もちろん，これが定数であるのは温度一定のときのみであるが.) 式 (136) と (139) を比較して，

$$K(T)=e^{\frac{1}{R}\left\{\sum_{j=1}^{s}(R+C'_{Vj}-a'_j)m_j-\sum_{i=1}^{r}(R+C_{Vi}-a_i)n_i\right\}}$$
$$\times T^{\frac{1}{R}\left(\sum_{i=1}^{r}C_{Vi}n_i-\sum_{j=1}^{s}C'_{Vj}m_j\right)}e^{-\frac{1}{RT}\left(\sum_{i=1}^{r}n_iW_i-\sum_{j=1}^{s}m_jW'_j\right)} \tag{141}$$

を得る．

$K(T)$ が温度にどう依存するかを検討するため，まず化学反応 (135) の反応熱 H を定義する．一定体積および固定した温度において A 気体および B 気体の混合物を考え，これらの気体に方程式 (135) にしたがって反応をさせる．したがって $n_1, n_2, \cdots\cdots, n_r$ モルの気体 $\mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \cdots\cdots, \mathrm{A}_r$ が作用して $m_1, m_2, \cdots\cdots, m_s$ モルの気体 $\mathrm{B}_1, \mathrm{B}_2, \cdots\cdots, \mathrm{B}_s$ をつくり出す．この等温過程の間に系が出す熱 H を **定積反応熱** とよぶ．反応が方程式 (135) の左から右へ進むとき系が熱を出すか吸収するかによって，その反応を **発熱的** あるいは **吸熱的** という．

反応は体積一定で起こるので系は仕事をしない．それゆえ系が吸収する

† 現在では，$K(T)$ を平衡定数とよぶのが一般的なようである (訳注)．

熱 $(=-H)$ は，第一法則 (15) によって，系のエネルギー変化 ΔU に等しい:

$$H=-\Delta U$$

たとえば，1 モルの A_1 のエネルギーが $C_{V1}T+W_1$ に等しいこと，また反応の結果，気体 $A_1, A_2, \cdots\cdots, A_r$ および $B_1, B_2, \cdots\cdots, B_s$ のモル数が $-n_1, -n_2, \cdots\cdots, -n_r$ および $m_1, m_2, \cdots\cdots, m_s$ だけ増加することを思い出すと，(135) に伴うエネルギー変化は

$$\Delta U=\sum_{j=1}^{s} m_j(C'_{Vj}T+W'_j)-\sum_{i=1}^{r} n_i(C_{Vi}T+W_i)$$

という形で与えられることがわかる．ゆえに反応熱は

$$H=\sum_{i=1}^{r} n_i(C_{Vi}T+W_i)-\sum_{j=1}^{s} m_j(C'_{Vj}T+W'_j) \qquad (142)$$

である．

式 (141) の対数微分をとると

$$\frac{d\log K(T)}{dT}=\frac{\sum_1^r C_{Vi}n_i-\sum_1^s C'_{Vj}m_j}{RT}+\frac{\sum_1^r W_i n_i-\sum_1^s W'_j m_j}{RT^2}$$

を得る．この式と (142) から

$$\frac{d\log K(T)}{dT}=\frac{H}{RT^2} \qquad (143)$$

が見いだされる．

ヘルムホルツによって導かれたこの式[1]から明らかなように，反応熱が正か負かによって，$K(T)$ は T の増加あるいは減少関数となる．$K(T)$ は発熱反応の場合は温度とともに増加し，吸熱反応の場合は温度が増すと減少する．式 (136) から容易にわかるように，$K(T)$ が増加することは，平衡条件が A 気体の濃度を増し B 気体の濃度を減らす方向へ変わること，

1) この式は，第 22 節で説明した過程と類似したある過程にファント=ホッフの等積式を適用して，直接導くこともできる．

すなわち平衡が方程式 (135) の右から左へ移動することを意味する．逆に $K(T)$ の減少は，平衡がこの方程式の左から右へ移動することを意味する．

外部条件の変化が化学反応の平衡におよぼす影響は，**ル=シャトリエの原理**によって最もうまく要約されている．外部条件の変化が熱力学的な系の平衡をどちら向きに移動させようとするか———ル=シャトリエの原理は，これを計算なしで決めうるものであり，つぎのようにいい表わされる:

熱力学的な系の外部条件が変化すると，系の平衡は外部条件の変化をうち消す方向に動こうとする．

この意味は二，三の例をみれば明らかになるだろう．前に示したように，反応 (135) が発熱的な場合には，温度を上げると化学平衡が方程式 (135) の左辺に向かって移動する．左から右への反応が発熱的であるから，平衡が左に向かって移れば系はその結果熱を吸収し，したがって温度上昇をおさえるわけである．

ル=シャトリエの原理の第二の応用例として，圧力の変化が (温度一定のもとで) 反応 (135) の化学平衡におよぼす影響を調べよう．反応 (135) が左から右へ進むと気体系のモル数が変化することに注目する．もし

$$n_1+n_2+\cdots\cdots+n_r<m_1+m_2+\cdots\cdots+m_s \tag{144}$$

ならばモル数は増加し，反対の不等式が成り立つならばモル数は減少する．いま不等式 (144) の方が成り立っているとすれば，平衡が右に移れば圧力は増し，左に移れば圧力は減る．それゆえ，ル=シャトリエの原理から，混合気体の圧力を増せば平衡は左に，すなわち圧力の増加をおさえる方向に移動するものと期待しなくてはならない．(一般に，圧力が増せば平衡は系のモル数が減少する方向に移る．) この結果を質量作用の法則から直接得るには，つぎのように考える:

温度を一定に保ったまま系の圧力を増せば，混合気体の成分の濃度が増加する．もし化学平衡が影響を受けないものとすれば，全成分の濃度が同

じ倍率だけ増すことになり，(144) が成り立っている場合には，(136) の左辺は減少するはずである．ところが (136) の右辺は一定のままであるから左辺が減ることはできない．それゆえ，(136) の左辺を一定に保つために，平衡は左へ移動しなけはばならない．

一般に低圧は解離過程に有利にはたらき，高圧は結合過程に有利にはたらくことを述べて，この節を終えよう．

問題

1.　つぎの型のある化学反応:

$$2A = A_2$$

に対し，18℃ における質量作用の法則の平衡定数 $K(T)$ は，0.00017 である．混合気体の全圧は 1 気圧である．何パーセントの分子が解離しているか．

2.　問題 1 で考えた反応の反応熱が 50,000 cal/mol であることを知って，19℃，1 atm における解離度を求めよ．

第VII章

希薄溶液の熱力学

25. 希 薄 溶 液

ある溶液が希薄であるというのは，溶質の量が溶媒の量にくらべ少ない場合である．この節では希薄溶液の熱力学の基本的な諸原理を展開しよう．

N_0 モルの溶媒と $N_1, N_2, \cdots\cdots, N_g$ モルの溶解物質 $A_1, A_2, \cdots\cdots, A_g$ から成る溶液を考える．この溶液が非常に希薄であれば

$$N_1 \ll N_0;\ N_2 \ll N_0;\ \cdots\cdots;\ N_g \ll N_0 \tag{145}$$

である．

われわれの最初の問題は，この希薄溶液のエネルギー，体積，エントロピーなどを表わす式を求めることである．その後は，熱力学の諸等式をそのまま適用すれば，希薄溶液の性質が全部出てくるであろう．

まず溶液のエネルギー U を考える．u を溶媒1モルを含む溶液のエネルギーとしよう．この部分の溶液は $\dfrac{N_1}{N_0}$ モルの溶質 A_1, $\dfrac{N_2}{N_0}$ モルの溶質 $A_2, \cdots\cdots$, $\dfrac{N_g}{N_0}$ モルの溶質 A_g を含む．そのエネルギーは T, p, および $\dfrac{N_1}{N_0}, \dfrac{N_2}{N_0}, \cdots\cdots, \dfrac{N_g}{N_0}$ の関数である．すなわち

$$u=u\left(T,p,\frac{N_1}{N_0},\frac{N_2}{N_0},\cdots\cdots,\frac{N_g}{N_0}\right) \tag{146}$$

溶液全体は N_0 モルの溶媒を含むので，そのエネルギー U は (146) の N_0 倍である．すなわち

$$U=N_0u\left(T,p,\frac{N_1}{N_0},\frac{N_2}{N_0},\cdots\cdots,\frac{N_g}{N_0}\right) \tag{147}$$

ここで，この溶液が希薄であり，比 $\frac{N_1}{N_0},\frac{N_2}{N_0},\cdots\cdots,\frac{N_g}{N_0}$ が非常に小さいことを用いる．したがって関数 (146) をこれらの比で展開し，一次より高いベキはすべて無視できるものと仮定する．その結果

$$u=u_0(T,p)+\frac{N_1}{N_0}u_1(T,p)+\frac{N_2}{N_0}u_2(T,p)+\cdots\cdots+\frac{N_g}{N_0}u_g(T,p)$$

を得る．この形を (147) に代入して

$$\begin{aligned}U&=N_0u_0(T,p)+N_1u_1(T,p)+\cdots\cdots+N_gu_g(T,p)\\&=\sum_{i=0}^{g}N_iu_i(T,p)\end{aligned} \tag{148}$$

が求まった．U を表わす式 (148) の各項は形式的にはよく似た形をしているが，不等式 (145) のため第一項がほかのすべての項よりはるかに大きいことに注意されたい．

同様な推論により，同じ近似の範囲で，体積が

$$\begin{aligned}V&=N_0v_0(T,p)+N_1v_1(T,p)+\cdots\cdots+N_gv_g(T,p)\\&=\sum_{i=0}^{g}N_iv_i(T,p)\end{aligned} \tag{149}$$

と書けることも示せる．

つぎにこの溶液のエントロピーの形を求めなければならない．それには T と p が無限小量 dT,dp だけ変化し，$N_0,N_1,\cdots\cdots,N_g$ は変化しないような無限小可逆過程を考える．この過程によるエントロピーの変化は

$$\begin{aligned}dS&=\frac{dQ}{T}=\frac{1}{T}(dU+pdV)\\&=\sum_{i=0}^{g}N_i\frac{du_i+pdv_i}{T}\end{aligned} \tag{150}$$

である．dS は N_i のすべての値に対して完全微分であるから，(150) の各 N_i の係数がそれぞれ完全微分でなければならない．これらの完全微分を積分すれば，

$$ds_i(T, p)=\frac{du_i+pdv_i}{T} \tag{151}$$

を満たす関数 $s_0(T, p)$, $s_1(T, p)$, ……, $s_g(T, p)$ が得られる．

こうして (150) を積分すれば，エントロピーを表わす式

$$S=\sum_{i=0}^{g} N_i s_i(T, p)+C(N_0, N_1, \cdots\cdots, N_g) \tag{152}$$

が得られる．積分定数 C は T と p については定数であるが，N には依存する；(152) にはそれが明示してある．この定数の値はつぎのようにして決めることができる：

T と p の変化には制限をつけなかったので，エントロピーの式 (152) は，p が非常に小さく T が非常に大きくて，全溶液（すべての溶質を含む）が気化している場合にも使える．このとき系は完全に気体状であり，そのような系に対しては，既に知っているように，エントロピーは成分気体の部分エントロピーの和に等しい（第 23 節参照）．ところで 1 モルの気体のエントロピーは，分圧を p_i，モル比熱を C_{pi} として（式 (87) 参照），

$$C_{pi}\log T-R\log p_i+a_i+R\log R \tag{153}$$

である．

それゆえわれわれの混合気体に対しては（全圧を p とすれば，物質 A_i の分圧 p_i は $p\dfrac{N_i}{N_0+\cdots\cdots+N_g}$ に等しいので）

$$S=\sum_{i=0}^{g} N_i\left\{C_{pi}\log T-R\log\left(p\frac{N_i}{N_0+\cdots\cdots+N_g}\right)+a_i+R\log R\right\}$$

$$=\sum_{i=0}^{g} N_i(C_{pi}\log T-R\log p+a_i+R\log R)$$

$$-R\sum_{i=0}^{g} N_i\log\frac{N_i}{N_0+\cdots\cdots+N_g}$$

を得る．

この式を，混合気体にも適用できる式 (152) と比較すれば，

$$s_i = C_{pi} \log T - R \log p + a_i + R \log R$$

および

$$C(N_0, N_1, \cdots\cdots, N_g) = -R \sum_{i=0}^{g} N_i \log \frac{N_i}{N_0 + \cdots\cdots + N_g} \tag{154}$$

が見いだされる.

ところで定数 $C(N_0, N_1, \cdots\cdots, N_g)$ は T にも p にもよらないので，(154) という値は混合気体にだけでなく，もとの溶液にも適用できる. それゆえ (152) は

$$S = \sum_{i=0}^{g} N_i s_i(T, p) - R \sum_{i=0}^{g} N_i \log \frac{N_i}{N_0 + N_1 + \cdots\cdots + N_g} \tag{155}$$

となる.

(155) の最後の項を，不等式 (145) を考慮して簡単化しておく方が便利である. すなわち，小さい量 $N_1, N_2, \cdots\cdots, N_g$ につき一次より上の項を無視すれば，

$$N_0 \log \frac{N_0}{N_0 + N_1 + \cdots\cdots + N_g} = N_0 \log \frac{1}{1 + \frac{N_1}{N_0} + \cdots\cdots + \frac{N_g}{N_0}}$$

$$= N_0 \left(-\frac{N_1}{N_0} - \frac{N_2}{N_0} + \cdots\cdots - \frac{N_g}{N_0} \right)$$

$$= -N_1 - N_2 - \cdots\cdots - N_g$$

および

$$N_i \log \frac{N_i}{N_0 + N_1 + \cdots\cdots + N_g} = N_i \log \frac{N_i}{N_0} \qquad (i \geqq 1)$$

であり，したがって

$$S = N_0 s_0(T, p) + \sum_{i=1}^{g} N_i \{ s_i(T, p) + R \} - R \sum_{i=1}^{g} N_i \log \frac{N_i}{N_0}$$

となる.

ここで関数 s のかわりにつぎの新しい関数を導入する:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_0(T,p)&=s_0(T,p)\\ \sigma_1(T,p)&=s_1(T,p)+R\\ \sigma_2(T,p)&=s_2(T,p)+R\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \sigma_g(T,p)&=s_g(T,p)+R\end{aligned}\right\}\tag{156}$$

これにより上式は

$$S=\sum_{i=0}^{g}N_i\sigma_i(T,p)-R\sum_{i=1}^{g}N_i\log\frac{N_i}{N_0}\tag{157}$$

となる．(二つの和で下限が異なることに注意せよ．)

厳密にいえば u_i, v_i, σ_i などの量は T と p の関数であるが，圧力の変動によるこれらの量の変化は非常に小さく，したがって実際上の目的には u_i, v_i, σ_i は T のみの関数と考えられる[1)].

希薄溶液の理論ではこの近似を常に用いる．したがって式 (148), (149), (157) をつぎのように書く:

$$\left.\begin{aligned}U&=\sum_{i=0}^{g}N_iu_i(T)\\ V&=\sum_{i=0}^{g}N_iv_i(T)\\ S&=\sum_{i=0}^{g}N_i\sigma_i(T)-R\sum_{i=1}^{g}N_i\log\frac{N_i}{N_0}\end{aligned}\right\}\tag{158}$$

U, V, S に対する上の式を用いれば，自由エネルギー F および熱力学

---

1) v_i が p によらないと考えるのは，液体の小さい圧縮率を無視することと等価である．同様に，u_i もほとんど p によらない．実際，液体を等温的に圧縮するとき，発生する熱量は無視しうるほど少ないことが実験から知られている．体積変化が小さいので，仕事もまた無視しうる．そこで第一法則から，エネルギー変化は非常に小さいことになる．σ_i もまた実際上 p によらないことを示すには，式 (156) と (151) により

$$\frac{\partial\sigma_i}{\partial p}=\frac{\partial s_i}{\partial p}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u_i}{\partial p}+p\frac{\partial v_i}{\partial p}\right)$$

であることに注意する．u_i と v_i は実際上 p によらないので，右辺の偏微分は無視しうる．ゆえに，$\frac{\partial\sigma_i}{\partial p}$ は非常に小さく，σ_i は実際上 T にのみ依存する．

ポテンシャル Φ を直ちに書き下すことができる (式 (111) および (121) 参照). すなわち

$$F=\sum_{i=0}^{g}N_i[u_i(T)-T\sigma_i(T)]+RT\sum_{i=1}^{g}N_i\log\frac{N_i}{N_0}$$
$$=\sum_{i=0}^{g}N_if_i(T)+RT\sum_{i=1}^{g}N_i\log\frac{N_i}{N_0} \tag{159}$$

ただし

$$f_i(T)=u_i(T)-T\sigma_i(T) \tag{160}$$

および

$$\Phi=\sum_{i=0}^{g}N_i[u_i(T)-T\sigma_i(T)+pv_i(T)]+RT\sum_{i=1}^{g}N_i\log\frac{N_i}{N_0}$$
$$=\sum_{i=0}^{g}N_i\{f_i(T)+pv_i(T)\}+RT\sum_{i=1}^{g}N_i\log\frac{N_i}{N_0} \tag{161}$$

である.

26. 浸　透　圧

溶液を扱う場合には, 溶媒は透すが溶質は透さない膜を半透膜とよぶ. 水溶液に対する半透膜は自然界に多く見いだされる. たとえば生きた細胞の膜は半透膜である場合が非常に多い. 大変便利な人工半透膜としては, 多孔質の壁に埋めこんだフェロシアン化銅の薄膜がある.

溶液と純粋溶媒が半透膜で仕切られているときには, 平衡状態で両者の間に圧力差が存在する. これはつぎの簡単な実験により示すことができる.

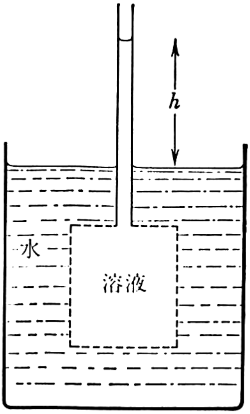


図 19

半透膜の壁をもつ容器に砂糖の水溶液を入れる. 図 19 に示すように, 容器の上壁を通

し垂直な管を挿入する．図では容器の半透壁を点線で示しておいた．この管のメニスカスの高さが，容器内の溶液の圧力を示す役に立つ．いまこの容器を純水のはいった水槽につけると，管内のメニスカスが水槽の水面より上に上がるのが認められる．これは，水がいくらか水槽から溶液に移ったことを意味している．平衡に達するのは，管のメニスカスが水槽の水面よりある高さ h だけ上にきたときであり，これは溶液の圧力が純水の圧力より高いことを示す．この圧力差を溶液の **浸透圧** とよぶ．水の密度と溶液の密度の小さな差を無視すれば，浸透圧は液柱 h がおよぼす圧力に等しく，つぎの積で与えられる：

$$\text{高さ } h \times \text{密度} \times \text{重力加速度}$$

浸透圧を表わす式を熱力学的に求めるには，“ある等温可逆過程の間に系が行なう仕事は自由エネルギー変化のマイナスに等しい” という一般的結果を用いる．図 20 に表わした系を考えよう．円柱状の容器を，底面 AB, CD に平行な半透膜 EF によって二つの部分に分ける．容器の左の部分は，溶媒 N_0 モルおよび数種の溶解物質 N_1, N_2, ……, N_g モルから成る溶液で満たす．容器の右側部分は純粋溶媒 N_0' モルで満たす．

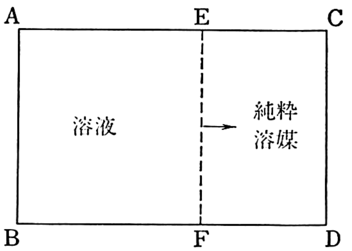


図　20

容器の二つの部分を仕切る膜は純粋溶媒を透すので，膜を通して両方向に純粋溶媒の流れがある．二つの流れが等しくなると系は平衡に達し，そのとき容器の左側と右側の間に圧力差が存在する．この圧力差 P が浸透圧に等しい．

ここで半透膜が可動であると仮定し，膜を無限小距離だけ右へ移す無限

小過程を考える．その間左の体積は dV だけ増加し，右の体積は同じだけ減少する．膜の左の面に溶液がおよぼす圧力は，膜の右の面に純粋溶媒がおよぼす圧力より P だけ大きく，したがって系が行なう仕事は PdV である．

膜が動く間，ある量（dN_0 モル）の溶媒が容器の右側から左の溶液に流れこみ，溶液をうすめる．過程が始まる前の溶液および溶媒の体積 V, V' は，式 (158) の第二式によって

$$\begin{aligned} V &= N_0 v_0 + N_1 v_1 + \cdots\cdots + N_g v_g \\ V' &= N'_0 v_0 \end{aligned} \qquad (162)$$

である．N_0 が dN_0 だけ増すと，上の第一の式から

$$dV = v_0 dN_0$$

であり[2)]，したがって系が行なう仕事は

$$P v_0 dN_0 \qquad (163)$$

である．

溶液の自由エネルギーは (159) で与えられ，

$$N_0 f_0 + N_1 f_1 + \cdots\cdots + N_g f_g + RT\left(N_1 \log \frac{N_1}{N_0} + \cdots\cdots + N_g \log \frac{N_g}{N_0}\right)$$

に等しい．純粋溶媒の自由エネルギーは，この式で N_0 を N_0' でおきかえ，$N_1 = N_2 = \cdots\cdots = N_g = 0$ とおけば得られる．すなわち

$$N_0' f_0$$

である．

われわれの系の全自由エネルギーは，この二つの和に等しい：

$$F = (N_0 + N_0') f_0 + N_1 f_1 + \cdots\cdots + N_g f_g + RT \sum_{i=1}^{g} N_i \log \frac{N_i}{N_0}$$

過程の結果 N_0 および N_0' はそれぞれ dN_0 および $-dN_0$ だけ変わるので，F の変化は

2) N_0' は dN_0 だけ減るので $dV' = -v_0 dN_0$ であり，全体積は不変である．

$$dF = \frac{\partial F}{\partial N_0} dN_0 - \frac{\partial F}{\partial N_0'} dN_0$$

$$= \left\{ f_0 - \frac{RT}{N_0} \sum_{i=1}^{g} N_i \right\} dN_0 - f_0 dN_0$$

$$= -\frac{RT}{N_0} dN_0 \sum_{i=1}^{g} N_i$$

で与えられる．過程が可逆であるから，この量にマイナスをつけたものが仕事 (163) に等しくなければならない．すなわち

$$P v_0 dN_0 = \frac{RT}{N_0} dN_0 \sum_{i=1}^{g} N_i$$

あるいは

$$P v_0 N_0 = RT \sum_{i=1}^{g} N_i \qquad (164)$$

である．

$N_0 v_0$ は N_0 モルの純粋溶媒が占める体積であるが，希薄溶液の体積 V との差はほとんどない（式 (145) および式 (162) の第一式参照）．この小さな差を無視し[3]，(164) の $N_0 v_0$ を V でおきかえれば

$$PV = RT \sum_{i=1}^{g} N_i \qquad (165)$$

すなわち

$$P = \frac{RT}{V}(N_1 + N_2 + \cdots\cdots + N_g) \qquad (166)$$

を得る．

溶液の浸透圧を表わすこの形は，気体の状態方程式ときわめてよく似ている．式 (166) はつぎのようにいい表わすことができる：

希薄溶液の浸透圧は，溶液と同温・同体積で，溶液に溶けている溶質のモル数と同じモル数を含む理想気体がおよぼす圧力に等しい．

3) 直ちにわかるように，この近似は溶質濃度の二乗を含む項を無視することである．したがって，希薄溶液の理論で既になされたすべての近似と合っている．

この簡単な熱力学的結果は，（分子）運動論の見地からは容易に解釈することができる．容器が半透膜で二分され，どちらにも純粋溶媒がはいっているものを考える．溶媒は半透膜を自由に通り抜けることができるから，膜の両側の圧力は等しいであろう．ここで片側にだけ何か物質を溶かす．すると，膜の溶液に面した側の圧力は，溶解した物質の分子が膜に衝突することによって増加するだろう．この分子は膜を通り抜けることができず，T で決まる速度で動きまわっている．溶解した分子の数が多いほど，また温度が高いほど，単位時間あたりの衝突数は多く，したがって浸透圧は大きいであろう．

（分子）運動論によると，溶解物質の分子の速度は分子が溶液中にいるという事実には影響されず，分子が気体状態にあるとしたときの速度に等しい．それゆえ，溶解物質の分子が膜に衝突する数および衝突の強さは，気体に対し期待される衝突の数および強さに等しい．したがって両方の場合で膜が受ける圧力は等しい．

浸透圧を (166) を使って計算するには，溶液中に溶解した物質の総モル数を知る必要がある．溶質が溶液中にあることによって化学的に変化しなければ，この数は，溶質の分子量および溶液中にあるこれらの物質の重量百分率を知れば直ちに計算できる．たとえば 1 規定液———水 1 リットルあたり溶質 1 モルを含む溶液———は 15°C においてつぎの浸透圧をもつ:

$$P_{1\,\text{規定}}=\frac{R\times 288.1}{1000}=2.4\times 10^7\frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}=23.7\,\text{atm}$$

しかし多くの場合，物質が溶解すると化学変化が起こり，したがって溶液中における物質のモル数はその物質が溶解する前のモル数に必ずしも等しくない．その最も重要な例は水に溶けた電解質である．たとえば NaCl が水に溶けると，ほとんど全部の NaCl 分子が Na^+ および Cl^- イオンに解離する．したがって溶液中の分子数は解離が起こらないとしたときの数

の約二倍となる．もちろん二個以上のイオンに解離する電解質もある．強電解質では，溶液が非常に希薄ではないときでも，解離は実際上完全に起こる．一方，弱電解質の場合には，電解質のイオンへの解離とこのイオンの再結合との間に化学平衡が成り立つ．したがってこの場合は，解離は一般に不完全にしか起こらない．

27. 溶液中の化学平衡

前にみたように，気体状の系で起こる化学反応には，質量作用の法則 (136) が適用される．ここでは溶液中で起こる化学反応に対し，同様な法則を導こう．

A_0 は溶媒分子を表わすものとし，$A_1, \cdots\cdots, A_r$ および $B_1, \cdots\cdots, B_s$ は溶質分子を表わすものとする．これらの物質の間で，方程式

$$n_0A_0 + n_1A_1 + \cdots\cdots + n_rA_r \rightleftarrows m_1B_1 + \cdots\cdots + m_sB_s \qquad (167)$$

で定義される化学反応が起こりうるものと仮定する．$n_0 \neq 0$ ならば溶媒も反応に関与し，$n_0 = 0$ ならば溶質のみが反応する．

第 23 節の場合と同様に，化学平衡に達したとき自由エネルギーが最小であることを要求する[4]．溶液の自由エネルギーは，(159) により

$$F = f_0N_0 + \sum_{i=1}^{r} f_iN_i + \sum_{j=1}^{s} f'_jN'_j + RT\left\{\sum_{i=1}^{r} N_i \log\frac{N_i}{N_0} + \sum_{j=1}^{s} N'_j \log\frac{N'_j}{N_0}\right\} \qquad (168)$$

で与えられる．ここで f_i および f'_j は T の関数で，溶解した物質 A_i, B_j に対するものであり，式 (159) の関数 $f_1, \cdots\cdots, f_g$ に対応している．N_0 および N_i, N'_j はそれぞれ溶媒および溶解物質 A_i, B_j のモル数である．

第 23 節のときと同じく，ここで (167) の型の無限小等温反応を考え，その結果 $N_0, N_1, \cdots\cdots, N_r$ および $N'_1, \cdots\cdots, N'_s$ はそれぞれ

4) 溶液の体積変化は常に非常に小さいので，平衡条件を体積一定と圧力一定のどちらで考えるかは重要ではない．

$$-\epsilon n_0, -\epsilon n_1, \cdots\cdots, -\epsilon n_r; \quad \epsilon m_1, \cdots\cdots, \epsilon m_s$$

だけ変わるものとする．ϵ は無限小の比例定数である．平衡において F は最小であるので，系が平衡状態にあるとき F の変分は消えなくてはならない．すなわち

$$\delta F = -\epsilon n_0 \frac{\partial F}{\partial N_0} - \epsilon \sum_{i=1}^{r} n_i \frac{\partial F}{\partial N_i} + \epsilon \sum_{j=1}^{s} m_j \frac{\partial F}{\partial N'_j} = 0$$

ϵ で割り，微係数を式 (168) を使って計算して (f は T のみの関数であるから，等温過程においては変化しない)，小さな量 $\dfrac{N_i}{N_0}$ および $\dfrac{N'_j}{N_0}$ に比例する項をすべて無視すれば，

$$0 = -n_0 f_0 - \sum_{i=1}^{r} n_i \left\{ f_i + RT + RT \log \frac{N_i}{N_0} \right\} + \sum_{j=1}^{s} m_j \left\{ f'_j + RT + RT \log \frac{N'_j}{N_0} \right\}$$

すなわち

$$\log \left\{ \frac{\left(\dfrac{N_1}{N_0}\right)^{n_1} \left(\dfrac{N_2}{N_0}\right)^{n_2} \cdots\cdots \left(\dfrac{N_r}{N_0}\right)^{n_r}}{\left(\dfrac{N'_1}{N_0}\right)^{m_1} \left(\dfrac{N'_2}{N_0}\right)^{m_2} \cdots\cdots \left(\dfrac{N'_s}{N_0}\right)^{m_s}} \right\} = \frac{\sum_{j=1}^{s} m_j (f'_j + RT) - \sum_{i=1}^{r} n_i (f_i + RT) - n_0 f_0}{RT}$$

を得る．

この式の右辺は T のみの関数である．これを $\log K(T)$ とおけば，結局

$$\frac{\left(\dfrac{N_1}{N_0}\right)^{n_1} \cdots\cdots \left(\dfrac{N_r}{N_0}\right)^{n_r}}{\left(\dfrac{N'_1}{N_0}\right)^{m_1} \cdots\cdots \left(\dfrac{N'_s}{N_0}\right)^{m_s}} = K(T) \qquad (169)$$

が得られる．この式は溶液中の化学平衡に対する質量作用の法則を表わすものである．

溶媒が反応に加わらない場合 (すなわち (167) で $n_0=0$ のとき) には，

(169) についての議論は気体に対する質量作用の法則のときと同じである（第24節参照）．とくに，溶液をうすめれば平衡は解離を増す方向に移動することが，式 (169) から結論される．もちろんいまの場合は，気体の場合のように $K(T)$ の形を決める簡単な方法はない．わかることは，$K(T)$ が温度の関数だということのみである．

溶媒が化学反応に関与する場合のとくに重要な例として，反応

$$H_2O = H^+ + OH^- \tag{170}$$

すなわち，水の水素イオンおよび水酸基イオンへの解離（水の加水分解）を考えよう．$[H^+]$ および $[OH^-]$ を水素イオンおよび水酸基イオンの濃度（cm^3 あたりのモル数）とする．1 cm^3 の水を考えれば $N_0 = \frac{1}{18}$ であり，したがって H^+ および OH^- のモル数と水のモル数の比はそれぞれ $18[H^+]$ および $18[OH^-]$ である．したがって式 (169) を反応 (170) に適用すれば

$$\frac{1}{18^2[H^+][OH^-]} = K(T)$$

すなわち

$$[H^+][OH^-] = \frac{1}{18^2 K(T)} = K'(T) \tag{171}$$

を得る．ここで $K'(T)$ は新しい（温度のみの）関数である．

この式から，温度が一定の場合には，水の中の水素イオン濃度と水酸基イオン濃度の積は一定であることがわかる[5)]．濃度をリットルあたりのモル数で表わせば，室温ではこの積はほぼ 10^{-14} に等しい．すなわち

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \tag{172}$$

純粋な水では H^+ と OH^- の濃度は等しく，したがってこの場合は (172) から

5) 質量作用の法則を反応 (171) に適用すれば，比 $\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$ は T のみの関数であると期待される．ところで分母は実際上一定であるから，分子も T のみの関数でなければならず，(171) と一致する．すなわち (171) は，通常の形の質量作用の法則と本質的には等価であることがわかる．

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

である．

水に酸を加えれば $[H^+]$ が増加し，積 (172) は変化できないので $[OH^-]$ がその分だけ減少する．

塩基を水に加えれば反対の事情が起こる．通常，水溶液の酸性度を記号

$$pH = -\mathrm{Log}\,[H^+] \tag{173}$$

で示す．(Log は 10 を底にした対数を表わす．$[H^+]$ は前と同じくリットルあたりのモル数で表わす.) すなわち $pH=7$ は中性を意味し，$pH<7$ は酸性を，$pH>7$ は塩基性を示す．

溶液中の化学平衡についての上の議論は完全ではない．というのは，イオン間の静電気力を考慮に入れていないからである．デバイとヒュッケルは，この力がしばしば重要で，化学反応にかなりの影響を与えることを示した．しかし，この点に関する議論は本書の範囲を越えている．

28. 溶質の二相間への分配

A と B を二つの混ざり合わない液体 (たとえば水とエチルエーテル) として，これが互いに接しているものとする．C を A, B 双方に溶けうる第三の物質とする．ある量の C を液体 A に溶かすと，物質 C は A と B の境の面を通して拡散していき，短時間後には両方の液体中で溶液になっているだろう．液体 B の中の C の濃度は増加を続け，A 中の C の濃度は減少して，ついに二溶液間に平衡が成り立つに至る．

N_A, N_B を二つの溶媒 A, B のモル数とし，N_1, N_1' をそれぞれ A および B に溶けている溶質 C のモル数とする．この系の熱力学ポテンシャル Φ は，二つの溶液のポテンシャルの和である．

まず，N_1 モルの C が N_A モルの液体 A に溶けた溶液を考える．この溶液の定圧熱力学ポテンシャルは，(161) によって

$$\Phi_{\mathrm{A}}=N_{\mathrm{A}}\{f_{\mathrm{A}}(T)+pv_{\mathrm{A}}(T)\}+N_1\{f_1(T)+pv_1(T)\}+RTN_1\log\frac{N_1}{N_{\mathrm{A}}} \tag{174}$$

である．ここで $f_{\mathrm{A}}, f_1, v_{\mathrm{A}}, v_1$ は一般式 (161) の f_0, f_1, v_0, v_1 に対応する量である．

つぎに考えるのは N_{B} モルの溶媒 B と N_1' モルの溶質 C から成る溶液である．その熱力学ポテンシャルは

$$\Phi_{\mathrm{B}}=N_{\mathrm{B}}\{f_{\mathrm{B}}(T)+pv_{\mathrm{B}}(T)\}+N_1'\{f_1'(T)+pv_1'(T)\}+RTN_1'\log\frac{N_1'}{N_{\mathrm{B}}} \tag{175}$$

で与えられる．$f_{\mathrm{B}}, f_1', v_{\mathrm{B}}, v_1'$ は (161) の f_0, f_1, v_0, v_1 に対応する量である．全系の熱力学ポテンシャル Φ は

$$\Phi=\Phi_{\mathrm{A}}+\Phi_{\mathrm{B}} \tag{176}$$

である．温度と圧力が与えられたとき，平衡条件は Φ が最小ということである．

この系の無限小過程で，その間に dN_1 の C が液体 B から液体 A に移るようなものを考える．N_1 と N_1' はそれぞれ dN_1, $-dN_1$ だけ変化し，Φ の変分は

$$dN_1\frac{\partial\Phi}{\partial N_1}-dN_1\frac{\partial\Phi}{\partial N_1'}$$

で与えられる．Φ が最小であるためには，これがゼロでなくてはならない．dN_1 で割り，

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_1}=\frac{\partial\Phi}{\partial N_1'} \tag{177}$$

を得る．式 (176), (175), (174) を用いれば，平衡条件

$$f_1(T)+pv_1(T)+RT\log\frac{N_1}{N_{\mathrm{A}}}+RT$$
$$=f_1'(T)+pv_1'(T)+RT\log\frac{N_1'}{N_{\mathrm{B}}}+RT$$

すなわち

$$\frac{\dfrac{N_1}{N_A}}{\dfrac{N_1'}{N_B}} = e^{\frac{f_1'(T)-f_1(T)+p[v_1'(T)-v_1(T)]}{RT}} = K(T, p) \qquad (178)$$

を得る．関数 $K(T, p)$ は温度と圧力にのみ依存し，濃度には依存しない．

式 (178) はつぎの法則を表わしている：

二つの混ざり合わない溶媒に同一の溶質が溶けた二溶液が互いに接して平衡にあるとき，与えられた温度と圧力においては二溶液の濃度の比は一定である．

これと類似した問題につぎのものがある：

ある気体がある液体に溶けた溶液が，その気体自身と接している．与えられた温度において系が平衡にあるとき，気体の圧力と溶液の濃度の間の関係を求めること．

N_0 および N_1 をそれぞれ液体の溶媒および気体の溶質の溶液中におけるモル数とし，N_1' を気相にあるこの気体のモル数とする．溶液の体積変化は気相の体積変化にくらべ実際上無視できるので，溶液の熱力学ポテンシャルを表わす式の中で pV の項は無視でき，このポテンシャルを溶液の自由エネルギーと同一視することができる．(159) によって，これは

$$N_0 f_0(T) + N_1 f_1(T) + RTN_1 \log\frac{N_1}{N_0} \qquad (179)$$

である．

気相の熱力学ポテンシャルは (125) に気体のモル数 N_1' をかければ得られる：

$$N_1'[C_pT + W - T(C_p \log T - R\log p + a + R\log R)] \qquad (180)$$

式 (179) と (180) を加えれば全系の熱力学ポテンシャルが得られる．前の問題とまったく同様に，平衡条件として式 (177) が出る．(177) の微係数に具体的な形を代入すれば，平衡条件として次式を得る：

$$f_1(T) + RT\log\frac{N_1}{N_0} + RT$$
$$= C_pT + W - T(C_p\log T - R\log p + a + R\log R)$$

あるいはこれを RT で割り，対数をふつうの数に直せば

$$\frac{1}{p}\frac{N_1}{N_0}=e^{\frac{C_pT+W-T(C_p\log T+a+R\log R)-f_1(T)-RT}{RT}}=K(T) \qquad (181)$$

となる．$K(T)$ は温度のみの関数である．

式 (181) はつぎの法則を表わしている：

気体が液体に溶解した溶液の濃度は，与えられた温度においては，溶液上にあるその気体の圧力に比例する．

同じやり方でつぎのことも証明できる：液体の上に何種類かの気体の混合物があるとき，溶液中におけるある気体の濃度は，液体上の混合気体におけるその気体の分圧に比例する．各気体ごとに決まる比例定数は温度に依存し，また溶媒およびその気体の性質にも依存する．

29.　溶液の蒸気圧・沸点・氷点

溶液に対する蒸気圧・沸点・氷点は純粋溶媒に対するものと同じではない．この事実は実用的見地からみて非常に重要である．というのは，この節で示すように，沸点および氷点の変化は（少なくとも希薄溶液の場合には）溶質のモル濃度に比例するからである．したがってこれらの変化の測定は，溶液のモル濃度を決める非常に便利な方法を与えてくれる．

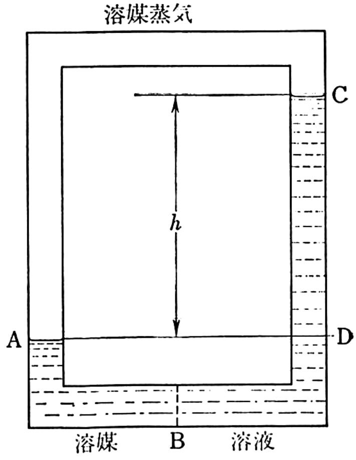


図　21

溶質は非揮発性であると仮定しよう．その場合は溶液の蒸気は気化した純粋溶媒のみを含む．さらにこの溶液が凍るときには凝固した純粋溶媒のみが分離し，溶質は

まだ全部溶液中に残っているものと仮定する.

ここで非常に簡単な考察から,与えられた温度における溶液の蒸気圧は,同じ温度における純粋溶媒の蒸気圧より低いことを示すことができる.それには図 21 に示した装置を考える.これは長方形の管で,下辺において純粋溶媒と溶液が半透膜 B により仕切られている.純粋溶媒の表面 A および溶液の表面 C の高さは浸透圧のため等しくない;溶液の表面 C の方が高くなる.溶解している物質は非揮発性であるから,A および C から上の管内は純粋溶媒の蒸気のみで満たされる.

まず平衡が成り立つまで待つ.すると,メニスカス A のすぐ上の蒸気圧は蒸気がその液相と平衡にあるときの飽和蒸気圧となり,C における蒸気圧は溶液と平衡にあるときの飽和蒸気圧となる.明らかに A と C における圧力は等しくない.というのは,蒸気中において A と C は高さが異なるからである.C は A より高いので,C の蒸気圧は A の蒸気圧よりも低い;すなわち溶液上の蒸気圧は純粋溶媒上の蒸気圧よりも低い.

この圧力差 Δp を定量的に計算するには,これが高さ h の蒸気柱のおよぼす圧力に等しいことに注目する.ρ' を蒸気の密度,g を重力加速度とすれば,

$$\Delta p = \rho' h g$$

である.

一方,液柱 CD がおよぼす圧力は溶液の浸透圧 P に等しい.ρ を純粋溶媒の密度とすれば(溶液の密度と純粋溶媒の密度の差を無視し,また蒸気の密度を液体の密度にくらべ無視して)浸透圧は

$$P = \rho h g$$

である.

第一の式を第二の式で割れば

$$\frac{\Delta p}{P} = \frac{\rho'}{\rho}$$

すなわち

$$\Delta p = P\frac{\rho'}{\rho} = P\frac{v_0}{v_0'}$$

を得る．ここで v_0 および v_0' は，それぞれ液相および蒸気相にある1モルの純粋溶媒が占める体積である．（すなわち v_0, v_0' はそれぞれ ρ, ρ' に反比例する．）浸透圧 P に表式 (165) を代入し，簡単のため溶液は溶質を一種類だけ含むと仮定して，

$$\Delta p = \frac{RT}{v_0'}\frac{N_1}{N_0} \tag{182}$$

を得る．これが溶液と純粋溶媒との蒸気圧の差を表わす式である．

溶液の蒸気圧が純粋溶媒の蒸気圧より低いという事実は，溶液の沸点が純粋溶媒の沸点より高いことと直接関連している．その理由は，沸点とはそこで蒸気圧が1気圧に等しくなるような温度だからである．純粋溶媒が沸点にあるものとすれば，その蒸気圧は1気圧に等しい．いまある物質をこの溶媒に溶かし，その間温度は一定に保つようにすれば，蒸気圧は1気圧以下に下がるだろう．それゆえ圧力をもとの値である1気圧に戻すには，溶液の温度を上げなければならない．式 (182) とクラペイロンの式を使えば，溶液の沸点変化を表わす式を容易に導くことができる．しかし，ここではそうするかわりに，溶液の蒸気圧減少および沸点増加の双方を，直接的な方法で計算することにしよう．

N_0 モルの溶媒と N_1 モルの溶質から成る希薄溶液を考え，これが純粋溶媒の蒸気と平衡にあるものとする．N_0' を蒸気相に含まれている溶媒のモル数とする．式 (148), (149), (155), (121) から，溶液の熱力学ポテンシャル $\Phi_{溶液}$ として

$$\Phi_{溶液} = N_0\varphi_0(T, p) + N_1\varphi_1(T, p) + RTN_1\log\frac{N_1}{N_0}$$

を得る．ここで

$$\varphi_0(T,p)=u_0-T\sigma_0+pv_0;\quad \varphi_1=u_1-T\sigma_1+pv_1$$

である．

$\varphi_0'(T,p)$ を 1 モルの溶媒蒸気の熱力学ポテンシャルとすれば，N_0' モルの蒸気相の熱力学ポテンシャル $\Phi_{蒸気}$ は

$$\Phi_{蒸気}=N_0'\varphi_0'(T,p)$$

であり，全系の熱力学ポテンシャルは

$$\begin{aligned}\Phi&=\Phi_{溶液}+\Phi_{蒸気}\\&=N_0\varphi_0(T,p)+N_1\varphi_1(T,p)+RTN_1\log\frac{N_1}{N_0}+N_0'\varphi_0'(T,p)\end{aligned}\qquad(183)$$

となる．

一定の温度・圧力のもとでは，平衡条件は Φ が最小ということである．それゆえ無限小等温等圧過程に対して $d\Phi=0$ でなければならない．その過程の結果 dN_0 モルの溶媒が蒸気相から溶液へ移る（すなわち N_0 および N_0' がそれぞれ dN_0 および $-dN_0$ だけ変化する）ものとすれば，

$$d\Phi=dN_0\frac{\partial\Phi}{\partial N_0}-dN_0\frac{\partial\Phi}{\partial N_0'}=0$$

すなわち

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_0}=\frac{\partial\Phi}{\partial N_0'}$$

でなければならない．

この式の中の微係数を (183) から計算した具体的な形でおきかえれば，

$$\varphi_0(T,p)-RT\frac{N_1}{N_0}=\varphi_0'(T,p)$$

すなわち，

$$\varphi_0(T,p)-\varphi_0'(T,p)=RT\frac{N_1}{N_0}\qquad(184)$$

を得る．この式は，われわれの溶液の温度と蒸気圧の間の関係を表わしている．

p_0 を温度 T における純粋溶媒の飽和蒸気圧とする．T と p_0 は，式

(184) で $N_1=0$ とおいた式を満たす．(この場合溶質は存在しないからである．) すなわち

$$\varphi_0(T, p_0)-\varphi_0'(T, p_0)=0 \tag{185}$$

N_1 モルの溶質が溶媒に溶けると，蒸気圧 p は

$$p=p_0+\Delta p$$

となる．ここで Δp は微小量である．(184) の左辺を Δp について一次の項まで展開すれば

$$\begin{aligned} RT\frac{N_1}{N_0} &= \varphi_0(T, p_0)-\varphi_0'(T, p_0)+\Delta p\left\{\frac{\partial\varphi_0(T, p_0)}{\partial p_0}-\frac{\partial\varphi_0'(T, p_0)}{\partial p_0}\right\} \\ &= \Delta p\left\{\frac{\partial\varphi_0(T, p_0)}{\partial p_0}-\frac{\partial\varphi_0'(T, p_0)}{\partial p_0}\right\} \end{aligned} \tag{186}$$

となる．φ_0 は純粋溶媒 1 モルの熱力学ポテンシャルであるから，(123) から

$$\frac{\partial\varphi_0(T, p_0)}{\partial p_0}=v_0$$

である．v_0 は純粋溶媒 1 モルの体積である．同様にして

$$\frac{\partial\varphi_0'(T, p_0)}{\partial p_0}=v_0'$$

である．v_0' は純粋溶媒の蒸気 1 モルの体積である．これらを (186) に代入すれば

$$\Delta p=-\frac{RT}{v_0'-v_0}\frac{N_1}{N_0} \tag{187}$$

が求まる．

蒸気 1 モルの体積 v_0' は液体溶媒 1 モルの体積 v_0 より大きいので，Δp は負である．これは溶液の蒸気圧が純粋溶媒の蒸気圧より低いことを意味している．式 (182) を導くとき仮定したように v_0 が v_0' にくらべ無視できるならば，式 (187) は (182) と同一になる．(負の符号は，溶液の蒸気圧が純粋溶媒の蒸気圧より低いことを意味する．)

上では蒸気圧の減少を表わす式を式 (184) から導いたが，同じ式から，い

ま使ったのと類似の方法により，溶液の沸点変化を計算することもできる．

蒸気圧 p が 1 気圧に等しいような温度にある溶液を考える．T_0 を純粋溶媒の沸点，$T=T_0+\varDelta T$ を溶液の沸点とする．沸点における蒸気圧は大気圧 p に等しいので，温度 T_0 における純粋溶媒の蒸気圧は p に等しい．純粋溶媒に対しては $N_1=0$ だから，(184) より

$$\varphi_0(T_0, p)-\varphi_0'(T_0, p)=0 \tag{188}$$

となる．(184) を溶液に適用すれば

$$\varphi_0(T_0+\varDelta T, p)-\varphi_0'(T_0+\varDelta T, p)=RT\frac{N_1}{N_0}$$

を得る．

この式の左辺を $\varDelta T$ のベキで展開し，一次より上の項を全部落とせば，(188) を使って次式を得る：

$$\varDelta T\left\{\frac{\partial\varphi_0(T_0, p)}{\partial T_0}-\frac{\partial\varphi_0'(T_0, p)}{\partial T_0}\right\}=RT_0\frac{N_1}{N_0}$$

(124) から

$$\frac{\partial\varphi_0(T_0, p)}{\partial T_0}=-\sigma_0; \qquad \frac{\partial\varphi_0'(T_0, p)}{\partial T_0}=-\sigma_0'$$

ただし σ_0 と σ_0' は，それぞれ液相および蒸気相にある溶媒 1 モルのエントロピーである．上の二式から

$$\varDelta T\{\sigma_0'-\sigma_0\}=RT_0\frac{N_1}{N_0} \tag{189}$$

が得られる．

$\varLambda$ を溶媒 1 モルの気化熱としよう．1 モルの溶媒を沸点 T_0 において蒸発させると，吸収される熱量は $\varLambda$ であり，$\dfrac{\varLambda}{T_0}$ がエントロピーの変化である．ゆえに

$$\sigma_0'-\sigma_0=\frac{\varLambda}{T_0}$$

これを，式 (189) に代入すれば

$$\varDelta T=\frac{RT_0^2}{\varLambda}\frac{N_1}{N_0} \tag{190}$$

を得る.

これが溶液と純粋溶媒の沸点の差を表わす式である. $\varDelta T>0$ であるから, 溶液の沸点は純粋溶媒の沸点より高い. またこの式から, 沸点の変化は溶液のモル濃度に比例することがわかる.

例として, 上式をある物質の 1 規定水溶液に適用しよう. この溶液では

$$N_1=1, \quad N_0=\frac{1000}{18}$$
$$\varLambda=540\times 18 \text{ cal}$$
$$R=1.986 \text{ cal}$$
$$T_0=373.1 \text{ K}$$

である. (式 (190) において R と $\varLambda$ はどちらもカロリーで表わしてよい; その比は無次元だから.) これらの値を式 (190) に代入すれば,

$$\varDelta T=0.51 \text{ deg}$$

となる.

同じ式 (190) は, 溶液の氷点変化の計算にも用いうる. 違うところは, 蒸気相のかわりにここでは固相があることだけである. この場合 $\varLambda$ は, 1 モルの溶媒が氷点において, 液体状態から固体状態へ等温的に移るときに吸収する熱を表わす. この熱は負で, 溶媒 1 モルの融解熱を $\varLambda'$ とすれば, $-\varLambda'$ に等しい. したがって, 氷点の場合は式 (190) は

$$\varDelta T=-\frac{RT_0{}^2}{\varLambda'}\frac{N_1}{N_0} \tag{191}$$

となる.

この式から, 溶液の氷点は純粋溶媒の氷点より低いことがわかる. その減少は溶液のモル濃度に比例する.

1 規定水溶液の場合は,

$$N_1=1, \quad N_0=\frac{1000}{18}$$
$$\varLambda'=80\times 18 \text{ cal}$$

$$R = 1.986 \text{ cal}$$

$$T_0 = 273.1 \text{ K}$$

であり，

$$\Delta T = -1.85 \text{ deg}$$

と求まる．

これらすべての式において，N_1 は溶液中に存在する物質の実際のモル数を表わすことに注意する必要がある．それゆえ電解質溶液では，各イオンを独立の分子と考えなければならない．（解離の度合いが高い）強電解質の場合には，N_1 は，溶質のモル数に一つの溶質分子が溶液中で解離してできるイオンの数をかければ得られる．

問題

1. 水 1 l につき 30 g の NaCl を含む溶液の，浸透圧，沸点変化，氷点変化を計算せよ．

2. 砂糖（$C_6H_{12}O_6$）の水溶液と NaCl の水溶液が同じ体積および同じ浸透圧をもっている．砂糖と塩化ナトリウムの重量の比を求めよ．

3. 相律を援用して，溶液と溶媒蒸気の平衡を論ぜよ．

4. 飽和溶液の濃度（溶質のモル数と溶媒のモル数の比）は温度の関数である．この関数の対数微分を温度と溶解熱によって表わせ．（希薄溶液の法則が飽和溶液にも適用できるものと仮定せよ．求める式は，クラペイロンの式を導くとき用いた方法と類似した方法を適用して得られる．）

第VIII章

エントロピー定数

30. ネルンストの定理

エントロピーの定義は，O を勝手に選んだ始めの状態として，式 (68)

$$S(\mathrm{A})=\int_{\mathrm{O}}^{\mathrm{A}}\frac{dQ}{T}$$

で与えられるが，前にみたようにこの定義は不完全である．というのは，始めの状態の選択にある任意性が，定義に不定の付加定数を導入するからである．われわれがエントロピーの差のみを扱っている限りは，この不完全さは問題にはならない．しかし既に知っているように，ある場合にはこの定数の知識が重要になる．本章ではこの付加定数の決定を可能にする原理を導入し，それについて論ずることにしよう．この原理はネルンストにより発見され，**熱力学第三法則** あるいは **ネルンストの定理** として引用されることが多い．

ネルンストが最初に述べた形では，この定理は凝縮した系にのみ適用できるものであったが，その後，気体系にも適用できるように拡張された．われわれは，ネルンストの定理をつぎの形に述べることができる:

絶対零度における系のエントロピーは，常にゼロにとることができる．

エントロピーは，系の任意の二状態の間で，その差のみが定義されている．そこで，上に述べたネルンストの定理の表現も，物理的には，温度 $T=0$ では系の可能なすべての状態が同一エントロピーをもつ†，という意味に解釈しなければならない．明らかに，$T=0$ における系の状態のどれかを，第 12 節で導入した基準状態 O に選ぶのが便利である．そして，この基準状態のエントロピーをゼロとおくことが許されるであろう．

こうして，系の任意の状態 A のエントロピーは，積分

$$S(\mathrm{A})=\int_{T=0}^{\mathrm{A}}\frac{dQ}{T} \tag{192}$$

によって，付加定数まで含めて定義されることになった．ここで積分は，$T=0$ における任意の状態（下限）から状態 A まで，可逆過程に沿って行なう．

本書では，ネルンストの定理を一つの原理として仮定することにしよう．しかし，この定理の理論的根拠に関して二，三述べておくのは，定理の確からしさを示すのに役立つであろう．

前にみたように，系の熱力学的状態というものは，あますところなく定義された状態ではない．なぜなら，一つの熱力学的状態が多数個の力学的状態に対応するからである．この考察が，ボルツマンの関係 (75)：

$$S=k\log\pi$$

をもたらした．ここで，π は状態の確率とよばれるものである．しかし厳密にいえば，π は状態の確率ではなく，与えられた熱力学的状態に対応している力学的状態の個数なのである．こういうと，与えられた一つの熱力学的状態には無限個の力学的状態が対応するため，一見大変な困難がある

† $T=0$ で可能な異なる状態の例として，後でスズの二つの結晶構造（第 31 節）；気体状態と固体状態（第 32 節）；反応の左辺と右辺（第 33 節）などがあげてある（訳注）．

ようにみえるが，これは，古典統計力学では，つぎの工夫により回避されている：

f を系の自由度とすれば，その系の力学的状態の全体は，∞^{2f} 個の配列をつくる．したがって各状態を，ある $2f$ 次元空間（これを系の位相空間とよぶ）内の点により表現することができる．力学的状態の厳密な表現はその状態を表わす点の位相空間内での位置を正確に指定すれば与えうるはずであるが，そうするかわりに，つぎの近似的表現を導入する：

位相空間を多数の非常に小さな細胞に分割する．この細胞は，どれも同じ超体積 τ をもつようにとる．状態は，それを表わす点がどの細胞に属するか，ということで記述される．いいかえれば，同じ細胞内の点で表わされる状態は，すべて同じものと考えるのである．もちろん，細胞を無限小にすれば，系の状態のこの記述は正確なものとなるであろう．

系の力学的状態のこの細胞表現は，状態の概念に不連続性をもちこむので，それにより，π を組み合わせ論の方法で計算できることになり，したがって，ボルツマンの関係を用いて，エントロピーの統計的定義を与えることが可能になる．しかし，注意すべき点は，π の値，およびそれに伴いエントロピーの値は，勝手に選んだ細胞の大きさに依存することである．実際，細胞の体積を無限に小さくすれば，π と S はどちらも無限大になる．ところで，τ を変えると π は乗数因子だけ変わることが示せるが，一方，ボルツマンの関係 $S=k\log\pi$ から，π の不定因子は S に不定の付加定数をもたらす．こうして上の考察から，古典統計力学はエントロピー定数を決定できないことがわかる．

古典的描像における π およびエントロピーの任意性は，量子論の原理を用いればとり除くことができる．量子論は，位相空間の勝手な細胞分割は使わずに，系の力学的状態の定義にきわめて自然に不連続性を導入するからである（とびとびの量子的状態）．統計的目的にとっては，この不連続性

は，位相空間を超体積 h^f をもつ細胞に分割するのと等価なことが証明できる．ここで h はプランク定数（$h=6.55\times10^{-27}\,\mathrm{cm^2\cdot g\cdot sec^{-1}}$）であり，$f$ は系の自由度である．詳細は本書の範囲外にあるので立ち入らないが，一貫して量子論に基づいた統計理論では，π およびエントロピーの定義にある不定性は全部なくなることに注意しておく．

ボルツマンの関係によれば，$S=0$ に対応する π の値は $\pi=1$ である．したがって統計的に解釈すれば，ネルンストの定理はつぎのことを主張している:

絶対零度における系の熱力学的状態には，ただ一つの力学的状態，すなわち（系の与えられた結晶構造，あるいは集合状態と両立する範囲で）最低のエネルギーをもつ力学的状態が対応する．

ネルンストの定理が誤りとなりうる唯一の場合は，最低エネルギーの力学的状態が多数存在するようなときである．その場合でも，定理からのずれが観測されるようになるには，そのような状態の数が極端に大きくなければならない[1)]．こうした系を想像することは理論的には不可能でないが，現実にそのような系が自然界に存在することはまったくありそうもない．そこでネルンストの定理が一般に成立すると仮定してもさしつかえないであろう．

以下で，ネルンストの定理の帰結をいくつか展開しよう．

31. ネルンストの定理の固体への適用

ある固体を考え，これを（たとえば圧力一定のもとで）温度が絶対零度からある値 T になるまで加熱するものとしよう．$C(T)$ を温度 T におけるその（定圧）熱容量とする．温度が dT だけ変わると，この物体は熱量 $dQ=C(T)dT$ を吸収する．したがって温度 T におけるこの物体のエント

1) e^N のオーダー．N は系の分子数である．

ロピーは

$$S=\int_0^T \frac{C(T)}{T}dT \tag{193}$$

により与えられる（式（192）参照）.

式（193）から，ネルンストの定理の最初の帰結が得られる：もし絶対零度における熱容量 $C(0)$ がゼロでなければ，積分（193）は下限で発散してしまう．それゆえ

$$C(0)=0 \tag{194}$$

でなければならない．この結果は，固体の比熱に関する実験と一致している．

ここでは簡単のため，固体の化学元素の考察に話を限ることにして，1グラム原子の元素について計算を行なう．図22は，固体の原子熱（モル比熱）が温度にどのように依存するかについて，経験的に見いだされた一般的な様子をグラフで表わしたものである．図22から，原子熱が絶対零度で実際にゼロになっていることがわかる．高温では $C(T)$ はある極限値に近づくが，その値はすべての固体元素に対しほとんど同一で，$3R$ に非常に近い．

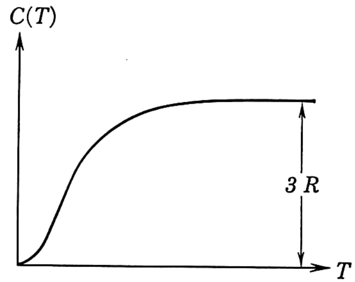


図　22

現実には，室温において既にこの極限値に到達する．そこで上の結果は，つぎに述べる有名なデュロン－プチの法則を表わしている：

すべての固体元素は室温において同一の原子熱をもち，その値は $3R$ に等しい.

（すなわち，比熱×原子量 がすべての固体に対し同一で $3R$ に等しい.）

固体元素の比熱に対する理論式で，実験とも非常によく一致するものが，デバイにより量子論に基づいて導かれた．デバイの式は，つぎの形に書か

れる:

$$C(T)=3RD\left(\frac{T}{\Theta}\right) \tag{195}$$

ここで Θ はその物質に固有の定数で温度の次元をもち，**デバイ温度** とよばれる．D はつぎの関数を表わす:

$$D(\xi)=12\xi^3\int_0^{\frac{1}{\xi}}\frac{x^3dx}{e^x-1}-\frac{\frac{3}{\xi}}{e^{1/\xi}-1} \tag{196}$$

$D(\xi)$ は ξ の大きな値に対し極限値 1 に近づくので，(195) から，高温における原子熱は極限値 $3R$ に近づくことになり，デュロン-プチの法則の要求と一致する．

ξ の小さな値に対しては，(196) の積分の上限を無限大でおきかえることができ，また (196) の第二項は無限小の ξ に対してきわめて高次の無限小になるので，これを無視できる．したがって $\xi\to 0$ に対しては

$$D(\xi)\ \to\ 12\xi^3\int_0^{\infty}\frac{x^3dx}{e^x-1}=\frac{4\pi^4}{5}\xi^3 \tag{197}$$

を得る．

この $D(\xi)$ の漸近形から，低温の極限における原子熱に対し次式を得る:

$$C(T)=\frac{12\pi^4}{5}\frac{R}{\Theta^3}T^3+\cdots\cdots \tag{198}$$

この形から，低温では原子熱は温度の三乗に比例することがわかる．デバイ理論のこの結果は実験とよく一致している．

デバイの式を用いれば，われわれの物質 1 グラム原子のエントロピーを計算することができる．すなわち，式 (195) を (193) に代入して

$$S=\int_0^T\frac{C(T)}{T}dT=3R\int_0^T D\left(\frac{T}{\Theta}\right)\frac{dT}{T}=3R\int_0^{\frac{T}{\Theta}}D(\xi)\frac{d\xi}{\xi} \tag{199}$$

が出る．$D(\xi)$ にその具体的な形を入れれば

$$S=3R\left\{4\frac{T^3}{\Theta^3}\int_0^{\frac{\Theta}{T}}\frac{x^3dx}{e^x-1}-\log\left(1-e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)\right\}$$

$$=3R\log T+4R-3R\log\Theta+\cdots\cdots \tag{200}$$

と求まる[2]．最後の式が成り立つ範囲は，$T\gg\Theta$，すなわちデュロン-プチの法則が成り立つ温度範囲である．

ここでネルンストの定理を援用して，固体の一つの結晶型から別の結晶型への変換を論じよう．例として灰色スズから白色スズへの変換を考える．灰色スズは低温で安定であり，白色スズは高温で安定である．転移温度 T_0 は 19℃ すなわち 292 K である．

このスズの同素体間の変換は，多くの点で固体の融解に似ている．たとえば灰色形から白色形に移るとき，スズはある量の熱を吸収する．この転移熱 Q は，転移温度において 1 グラム原子あたり 535 カロリーに等しい．

転移温度以下では灰色スズが安定な形であるが，白色スズも不安定な形で最低温度に至るまで存在できる．それゆえ最低温度から転移温度までの全区間で，灰色，白色の両スズについて比熱を測定することが可能である．両者の原子熱は等しくなく，ある温度における灰色スズの原子熱は同じ温度における白色スズの原子熱よりも小さな値をもつ．

転移温度より下では白色スズから灰色スズへの変換は非可逆である．(転移温度より下では灰色スズが安定であるので，自発的変換は白色形から灰

---

2) つぎの積分式を用いる:

$$\int_0^\omega D(\xi)\frac{d\xi}{\xi}=12\int_0^\omega \xi^2 d\xi\int_0^{\frac{1}{\xi}}\frac{x^3dx}{e^x-1}-3\int_0^\omega\frac{\frac{d\xi}{\xi^2}}{e^{1/\xi}-1}$$

あるいは，二重積分の積分の順序を交換し，第二の積分では $\frac{1}{\xi}$ を新しい積分変数として，次式を得る：

$$\int_0^\omega D(\xi)\frac{d\xi}{\xi}=12\int_0^{\frac{1}{\omega}}\frac{x^3dx}{e^x-1}\int_0^\omega \xi^2 d\xi+12\int_{\frac{1}{\omega}}^\infty\frac{x^3dx}{e^x-1}\int_0^{\frac{1}{x}}\xi^2 d\xi-3\int_{\frac{1}{\omega}}^\infty\frac{dx}{e^x-1}$$

$$=4\omega^3\int_0^{\frac{1}{\omega}}\frac{x^3dx}{e^x-1}-\log\left(1-e^{-\frac{1}{\omega}}\right)$$

ω の大きな値に対しては，つぎの漸近形を得る：

$$\int_0^\omega D(\xi)\frac{d\xi}{\xi}=\frac{4}{3}+\log\omega+\cdots\cdots$$

色形へ向かってのみ起こりうる.）しかし転移温度では，二つの形の間の変換は可逆である.

$S_1(T_0)$ と $S_2(T_0)$ を，それぞれ灰色スズおよび白色スズ1グラム原子の転移温度におけるエントロピーとすれば，灰色スズから白色スズへの可逆等温過程に，(69) を適用して

$$S_2(T_0)-S_1(T_0)=\int_{\text{灰}}^{\text{白}}\frac{dQ}{T_0}=\frac{Q}{T_0} \tag{201}$$

を得る．灰色スズと白色スズの原子熱を，それぞれ $C_1(T)$, $C_2(T)$ で表わせば，式 (193) によって，$S_1(T_0)$ と $S_2(T_0)$ をつぎのように表わすことができる:

$$S_1(T_0)=\int_0^{T_0}\frac{C_1(T)}{T}dT; \quad S_2(T_0)=\int_0^{T_0}\frac{C_2(T)}{T}dT \tag{202}$$

こうして (201) から

$$Q=T_0\left\{\int_0^{T_0}\frac{C_2(T)}{T}dT-\int_0^{T_0}\frac{C_1(T)}{T}dT\right\} \tag{203}$$

を得る．これは転移熱 Q を転移温度 T_0 と二つの形のスズの原子熱によって表わす式である.

式 (203) の正しさを確かめるため，上の二つの積分を数値的に実行しよう．その結果は

$$\int_0^{T_0}\frac{C_2(T)}{T}dT=12.30\,\frac{\text{cal}}{\text{deg}}$$

$$\int_0^{T_0}\frac{C_1(T)}{T}dT=10.53\,\frac{\text{cal}}{\text{deg}}$$

である.

$T_0=292$ であるから，(203) から

$$Q=292\times(12.30-10.53)=517\text{ cal}$$

を得る.

この値と実験値 $Q=535$ cal がよく一致することは，ネルンストの定理

を支持する強い根拠とみることができる．二つの値の間の小さな差は実験誤差で説明できる．

32. 気体のエントロピー定数

第 14 節で理想気体 1 モルのエントロピーを計算して（式 (86) 参照）

$$S = C_V \log T + R \log V + a$$

を得た．この式に現われる不定の付加定数 a を，気体の **エントロピー定数** とよぶ．

もしネルンストの定理をエントロピーの式 (86) に直接適用できるならば，$T=0$ でエントロピー S がゼロになるという条件から，a を決める望みがあるわけである．しかし実際にそうやってみれば，(86) の右辺の $C_V \log T$ の項が無限大になり，エントロピー定数として無限大の値を得ることになる．

理想気体に対しネルンストの定理が見かけ上失敗する理由は，比熱 C_V が定数であることを，理想気体の性質として仮定したからである．前節の始めで既に示したように，これはネルンストの定理と両立しない．

この困難からまぬがれる一つの道は，絶対零度の近くでは，たとえ近似的にでも理想気体のようにふるまう物質は実在しない———すべての気体は十分低温では凝縮する———という事実に求めうるであろう．すなわち，(86) を $T=0$ の近くで気体に適用することは許されない，というわけである．

ところがこの考察とはまったく別に，量子力学からは，たとえ理想気体の場合でも（その定義は，分子の大きさが無視でき分子間に力がはたらかない気体，ということであるが），比熱は非常に低温では減少し，$T=0$ の近くでゼロになることが示される．すなわちこのように定義された理想気体に対してすら，(86) は温度があまり低くないときにしか適用できないの

である．

統計的方法を用い，ネルンストの定理をそのまま適用することによって，理想気体のエントロピーをすべての温度に対して計算することが可能である．高温の極限ではエントロピーは (86) の形をとるが，定数 a は不定ではなくなり，その気体の分子量やそのほかの分子定数の関数として表わされる．

最も簡単なのは単原子気体の場合であり，エントロピーはつぎのように与えられる：

$$S=R\left\{\frac{3}{2}\log T+\log V+\log\frac{(2\pi MR)^{\frac{3}{2}}\omega e^{\frac{5}{2}}}{h^3A^4}\right\} \tag{204}$$

ここで M は分子量，h はプランク定数 ($=6.55\times10^{-27}$ C.G.S. 単位)，A はアボガドロ数 ($=6.03\times10^{23}$)，ω は小さい整数で **原子の基底状態の統計的ウエイト** とよばれるものである．いろいろな原子に対する ω の値は量子論から得られる．ここで考える例については，そのつど ω の値を与えることにする．e は自然対数の底である．

公式 (204) は最初テトロードとサッカーによって得られた．式 (204) が (86) の形になることを示すには，(34) を考慮に入れなければならない．その結果，単原子気体 1 モルのエントロピー定数としてつぎの形を得る：

$$\begin{aligned} a&=R\log\frac{(2\pi MR)^{\frac{3}{2}}\omega e^{\frac{5}{2}}}{h^3A^4}\\ &=R\left(-5.65+\frac{3}{2}\log M+\log\omega\right) \end{aligned} \tag{205}$$

単原子理想気体のエントロピーは，(87) に対応する形にも書ける：

$$S=R\left\{\frac{5}{2}\log T-\log p+\log\frac{(2\pi M)^{\frac{3}{2}}R^{\frac{5}{2}}\omega e^{\frac{5}{2}}}{h^3A^4}\right\} \tag{206}$$

本書では，これらの式の証明を与えることはできない．そこでこれらの式の応用を示すいくつかの例をあげるにとどめよう．始めの例として，固体の単原子物質の蒸気圧を計算する問題を考える．

p を，この物質の温度 T における蒸気圧とする．温度（および圧力）を一定に保ちながら体積を非常にゆっくり増加させて，この物質1モルを気化させる．その間物体は外界から気化熱（1グラムあたりではなく，1モルあたりの）に等しい熱量 Λ を吸収する．物質1モルの気化は可逆的に起こるので，この過程の間のエントロピー変化は

$$S_{蒸気}-S_{固体}=\frac{\Lambda}{T}$$

である．固体のエントロピーの近似式(200)，および蒸気のエントロピーの公式(206)を用いれば，

$$R\left\{\frac{5}{2}\log T-\log p+\log\frac{(2\pi M)^{\frac{3}{2}}R^{\frac{5}{2}}\omega e^{\frac{5}{2}}}{h^3A^4}\right\}-3R\log T-4R+3R\log\Theta=\frac{\Lambda}{T}$$

を得る．対数をふつうの数に変えれば

$$p=\frac{(2\pi M)^{\frac{3}{2}}R^{\frac{5}{2}}\omega\Theta^3}{e^{\frac{3}{2}}h^3A^4}\frac{1}{\sqrt{T}}e^{-\frac{\Lambda}{RT}} \tag{207}$$

となる．

この公式を，クラペイロンの式から得られた(98)と比較してほしい．(207)にある因子 $\frac{1}{\sqrt{T}}$ は，気化熱が温度によることを考慮に入れた結果出てきたものである．(98)では決まらなかった比例定数が，ここでは，ネルンストの定理と気体のエントロピーのサッカー－テトロードの式を用いることにより，完全に定まったのである．

多くの場合，われわれが扱わなければならないのは，固体の蒸発ではなく液体の蒸発であり，したがって(207)は一般には使えない．

そこで，液体の蒸発の例として，水銀1モルの蒸発を考えよう．（この元素は単原子蒸気となるから．）

水銀の沸点は 630 K である．いいかえれば，飽和水銀蒸気の蒸気圧は 630 K において1気圧に等しい．

以下で水銀1モルの $T=630\,\mathrm{K}$，$p=1$ 気圧におけるエントロピーを二

つの方法で計算し，その結果を比較することにしよう．

方法 1　サッカー－テトロードの公式 (206) をこの場合（水銀の原子量は 200.6）に適用すれば

$$S=191\times10^7$$

を与える．

方法 2　絶対零度における 1 モルの固体水銀から出発する．ネルンストの定理によれば，そのエントロピーはゼロである．この 1 モルの水銀を，圧力を 1 気圧に保ったまま，温度が融点 $T_{融}=234.2\,\mathrm{K}$ に達するまで加熱する．この過程の間に水銀のエントロピーは増加し，$T=234.2\,\mathrm{K}$ におけるその値は，式 (193):

$$S_{固体}(243.2\mathrm{K})=\int_0^{243.2}\frac{C(T)}{T}dT$$

を用いて計算できる．ここで $C(T)$ は水銀の定圧原子熱である．上の積分は，実験で定めた $C(T)$ の値を使って数値的に計算できる．その結果は，

$$S_{固体}(243.2\,\mathrm{K})=59.9\times10^7$$

この 1 モルの水銀を，つぎに大気圧のもとで融解させる．この過程の間に，物体は水銀 1 モルの融解熱（2330×10^7 erg/mol）に等しい熱量を可逆的に吸収する．その結果起こるエントロピー変化は，融解熱を融点で割れば得られる；すなわち $2330\times10^7/243.2=9.9\times10^7$ に等しい．こうして水銀 1 モルの全エントロピーは

$$S_{液体}(243.2\,\mathrm{K})=59.9\times10^7+9.9\times10^7=69.8\times10^7$$

となる．

つぎにこの液体水銀を熱して温度を融点から沸点まで上げる．この過程の間のエントロピー変化は

$$S_{液体}(630\,\mathrm{K})-S_{液体}(243.2\,\mathrm{K})=\int_{243.2}^{630}\frac{C_{液}(T)}{T}dT$$

ここで $C_{液}(T)$ は定圧原子熱である．$C_{液}(T)$ の実験値を用いて，この積分

を数値的に評価すれば，その値は 26.2×10^7 である．これを融点における液体水銀のエントロピーの値に加えれば

$$S_{液体}(630\,\mathrm{K}) = 69.8\times10^7 + 26.2\times10^7 = 96.0\times10^7$$

を得る．

最後に1モルの液体水銀を大気圧において蒸発させる．この結果，温度 $T=630\,\mathrm{K}$ における水銀が気化熱（$59{,}300\times10^7$ erg/mol）に等しい熱量を吸収する．したがってエントロピー変化は，$59{,}300\times10^7/630=94\times10^7$ に等しく，結局，沸点における水銀蒸気1モルのエントロピーとして

$$S = 96\times10^7 + 94\times10^7 = 190\times10^7$$

を得る．これはサッカー－テトロードの公式から直接得た値とみごとに一致している．

いま得た結果は，単原子気体のエントロピーの式に対する実験的証明とみることができる．同様な計算がアルゴンと炭素に対しても行なわれ，この場合にも満足できる一致が見いだされた．

33.　気体の熱電離；熱電子放出

第 VI 章で気体系の化学平衡に対する質量作用の法則（式 (139)）を証明した．式 (139) の右辺の定数係数（温度を含まぬ部分）は，反応に加わる気体のエントロピー定数を含んでいる．したがってエントロピー定数がわかればこの係数を完全に計算することができる．

われわれは単原子気体に対するエントロピー定数だけを与えてあるので，例としても，単原子気体だけが関与する反応を選ばねばならない．このような反応が化学では見当たらないことは明らかであり，われわれはつぎにあげる非化学的過程を考えることにしよう．

たとえばアルカリ蒸気のような気体を非常に高温まで熱すると，その原子の一部が電離する；すなわち電子一個を失ってイオンに変わる．たとえ

ば，ナトリウム原子，ナトリウムイオン，電子をそれぞれ Na, Na^+, e で表わせば，この過程はつぎの反応で表わされる：

$$\mathrm{Na} \rightleftarrows \mathrm{Na}^+ + \mathrm{e} \tag{208}$$

与えられた任意の温度のもとで，この電離反応は熱平衡の状態に達するが，これは通常の化学反応の化学平衡と非常によく似ている．

非常に高温でのナトリウム蒸気は，実際には三種類の気体———中性ナトリウム Na (濃度 [Na]); ナトリウムイオン Na^+ (濃度 [Na^+]); 電子ガス，すなわち自由電子から成る気体 (濃度 [e])———の混合物になっている．この三種類の物質はどれも単原子気体のようにふるまう．それゆえ電離過程 (208) に，気体系の化学平衡理論の一般的結果，とくに式 (139) を適用することができる．

混合気体中の気体はどれも単原子であるから，モル比熱には式 (34) の第一の形を用いる．エントロピー定数は式 (205) によって求まる．統計的ウエイト ω は，中性ナトリウム，ナトリウムイオン，電子に対しそれぞれ 2, 1, 2 である．M はナトリウムの原子量 $M=23$ とおき，ナトリウム原子とナトリウムイオンの質量の非常に小さな差は無視する．したがって M をナトリウムイオンの原子量にも等しいとおく．電子の原子量（すなわち電子の質量を酸素の質量の $\frac{1}{16}$ で割ったもの）は $M_e=\frac{1}{1830}$ である．最後に，ナトリウム蒸気 1 モル中の原子を全部電離するのに必要なエネルギーを W （$=4.91\times10^{-12}$ erg/mol）と書くことにしよう．すると

$$\sum m_j W_j - \sum n_i W_i = W_{\text{イオン}} + W_{\text{電子}} - W_{\text{原子}} = W$$

である．

式 (139) に必要な代入をすれば，ナトリウム蒸気の熱電離における熱平衡条件として，つぎの式を得る：

$$\frac{[\mathrm{Na}]}{[\mathrm{Na}^+][\mathrm{e}]} = \frac{h^3 A^4}{(2\pi M_e R)^{\frac{3}{2}}} T^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{W}{RT}}$$

この式は，つぎのようにもっと便利な形にできる: x を電離度，すなわち電離された原子の割合とする:

$$x=\frac{[\mathrm{Na}^+]}{[\mathrm{Na}]+[\mathrm{Na}^+]}$$

また $n=[\mathrm{Na}]+[\mathrm{Na}^+]$ をナトリウム（原子＋イオン）の濃度とする．そうすれば

$$[\mathrm{Na}^+]=nx;\quad [\mathrm{Na}]=n(1-x)$$

である．ナトリウムイオン一つに対し電子一つが存在するので

$$[\mathrm{e}]=[\mathrm{Na}^+]=nx$$

であり，結局，

$$n\frac{x^2}{1-x}=\frac{(2\pi M_e R)^{\frac{3}{2}}}{h^3 A^4}T^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{W}{RT}}$$

$$=3.9\times 10^{-9}T^{\frac{3}{2}}10^{-\frac{26000}{T}} \tag{209}$$

を得る．この公式から電離度が計算できる．

式 (209) は M.N. サハにより最初導かれ，恒星大気の物理においていくつかの重要な応用がなされた．

サッカー－テトロードの公式の別の応用として，高温の金属表面と平衡にある電子ガスの密度を表わす式を求めよう．金属を十分高温に熱すると，電子の連続的な流れが放出される．空洞をもつ金属塊を熱すれば，金属から出る電子が空洞を満たし，最後に平衡状態に達する．その後は，金属から単位時間に放出されるのと同数の電子が再吸収される．ここでは，空洞中の電子の平衡濃度を，温度の関数として求めよう．

N を空洞（体積 V）中の電子のモル数とする．電子のエントロピーは (204) で全体に N をかけ，またこの式中の V を $\frac{V}{N}$ でおきかえれば得られる．（$\frac{V}{N}$ は電子ガス 1 モルが占める体積である．）式 (34) と (29) を用いれば，電子のエネルギー

$$U=N\left(\frac{3}{2}RT+W\right)$$

が得られる. W は 1 モルの電子を金属から引き出すのに要するエネルギーである.

こうして, 電子ガスの自由エネルギーを表わす式

$$F_{\text{電子}}=N\left(\frac{3}{2}RT+W\right)-NRT\left\{\frac{3}{2}\log T+\log\frac{V}{N}+\log\frac{(2\pi M_eR)^{\frac{3}{2}}2e^{\frac{5}{2}}}{h^3A^4}\right\}$$

が得られる. ここで $M_e=\dfrac{1}{1830}=$電子の原子量 であり, また電子に対しては $\omega=2$ である.

全系の自由エネルギーは, 上の式と金属の自由エネルギー $F_{\text{金属}}$ の和である:

$$F=F_{\text{金属}}+N\left[\frac{3}{2}RT+W-RT\left\{\frac{3}{2}\log T+\log V-\log N+\log\frac{2(2\pi M_eR)^{\frac{3}{2}}e^{\frac{5}{2}}}{h^3A^4}\right\}\right] \tag{210}$$

平衡条件は, 与えられた温度と体積のもとでは, F が最小になることである. $F_{\text{金属}}$ は N によらないと仮定すれば[3], 次式を得る:

$$0=\frac{dF}{dN}=\frac{3}{2}RT+W-RT\left\{\frac{3}{2}\log T+\log V-\log N+\log\frac{2(2\pi M_eR)^{\frac{3}{2}}e^{\frac{5}{2}}}{h^3A^4}\right\}+RT$$

対数からふつうの数に移れば, つぎの式が得られる:

$$\frac{N}{V}=\frac{2(2\pi M_eR)^{\frac{3}{2}}}{h^3A^4}T^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{W}{RT}}=7.89\times10^{-9}T^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{W}{RT}} \tag{211}$$

これが, 空洞内の電子ガスの濃度を与える式である.

---

3) この仮定の実験的基礎は, 金属内の電子は金属の比熱に寄与しないということである. 比熱は原子の運動により完全に説明できる. この仮定の厳密な正当化については, 金属の理論に関する本をどれか参照せよ.

問題

1. 温度 4,000 K，圧力 1 cmHg における水銀蒸気の解離度を計算せよ．（ナトリウム原子による圧力だけでなく，イオンおよび電子の圧力への寄与も考慮に入れること．）

2. デバイ温度 Θ と固体元素の原子熱が $\frac{3R}{2}$ に等しくなる温度との間の関係を求めよ．（グラフ的あるいは数値的方法を適用せよ．）

訳者あとがき

エンリコ・フェルミは 1901 年ローマの生まれ．少年時代より天才の誉れ高く，1925 年「フェルミ統計」の理論によって一躍有名になり，1926 年二十五才の若さでローマ大学の物理学の教授に迎えられた．以後ファシズムの嵐を逃れ（夫人がユダヤ人である）渡米するまで，理論，実験双方の研究をローマで行ない，彼がつくり上げたイタリヤ学派は世界の物理学界から注目をあびた．1938 年に中性子研究の成果に対しノーベル賞が与えられたが，その授賞式に出席したまま彼は母国へは戻らなかった．

渡米後は原子力の開発に従事し，1942 年シカゴで初めてウラニウムの連鎖反応に成功し，原子力の父とよばれていることは周知であろう．戦後はシカゴ大学で素粒子物理学の研究を行ない，学界の指導者として活躍したが，1954 年病を得て不帰の人となった．いまも彼をたたえる本や論文が絶えず，誰が見ても間違いなく，今世紀最高の物理学者の一人である．

フェルミが多くの物理研究者から特に敬愛される一つの理由は，彼がすぐれた教育者であったからである．実際，ローマおよびアメリカ時代の彼の弟子の中から，後年ノーベル賞授賞者が続出した．さらに彼は初等物理（大学レベルの物理）の教育にも熱心で，多くの個性的な教科書を残した．特に有名な書物は「原子核物理学」で，原子核というミクロの世界が手にとるように生き生きと描かれている．

ここに訳出した「熱力学」は，ローマ時代のフェルミがコロンビア大学を訪問滞在したときの講義録であり，発行以来四十年近い歳月を経ているにもかかわらず，いまだに熱力学への最良の入門書の一つとしての評価を保ち続けているものである．

熱力学は原理の上に論理的に組み立てられた体系であるため，初めは直観的なとらえどころがなく，とりつきにくい思いをするものである．そこで，読者の中には，魔術師フェルミがこの熱力学をいかに変身させるかと期待される方もあろうが，まえがきに述べられているように，本書では一貫してオーソドックスな現象論的立場がとられている．だが，抽象的理論よりも具体的問題を好むというフェルミの特長は随所に現われている．また，いっさいのてらいを排し，平易な説明に徹していることも，実際にはなかなか真似できないことである．昨今の書物と異なり，応用例が化学だけからとられていることも，入門書としてはかえって親切であろう．初めて熱力学を学ぶ読者には過不足ない内容と思われる．

一つ私見をいえば，本書の第 VI，VII 章にある例題は，すべていわゆる混合のエントロピー（本書の式（154））の応用なのだから，これについて直観的（すなわち統計力学的）説明が一言あれば，見透しも一段とよくなるのではないかと思う．

最後に，本書を訳出するにあたり三省堂第二出版部の方々が示された忍耐強い努力に感謝の意を表したい．

1973 年 2 月

訳　者　識

索　引

あ　行

か　行

さ　行

た　行

ら 行

訳者略歴

1932年　生まれ
1955年　東京大学理学部物理学科卒業
現　在　東京大学名誉教授
　　　　理学博士
専　攻　素粒子論
主要著書　演習電磁気学(サイエンス社)
　　　　量子力学 (産業図書)

フェルミ
熱力学

1973年 3 月15日　第 1 刷発行
2012年12月25日　第34刷発行

著　者　エンリコ　フェルミ
訳　者　加　藤　正　昭
発行者　株式会社 三　省　堂
　　　　代表者 北口克彦

発行者　株式会社 三　省　堂
東京都千代田区三崎町二丁目22番14号
電話編集 (03)3230-9411
営業 (03)3230-9412
振替口座　00160—5—54300
http://www.sanseido.co.jp/

落丁本・乱丁本はお取替えいたします〈フェルミ熱力学・168pp.〉

ISBN978-4-385-30659-9